

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Antoine ABOU KAÏS

Licencié ès Sciences

Docteur de Spécialité

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES
DEFAUTS PARAMAGNETIQUES FORMES PAR IRRADIATION- γ
D'UNE ZEOLITE DE TYPE-Y

soutenue le 11 juillet 1972 devant la Commission d'Examen

MM. S.J. TEICHNER

Président

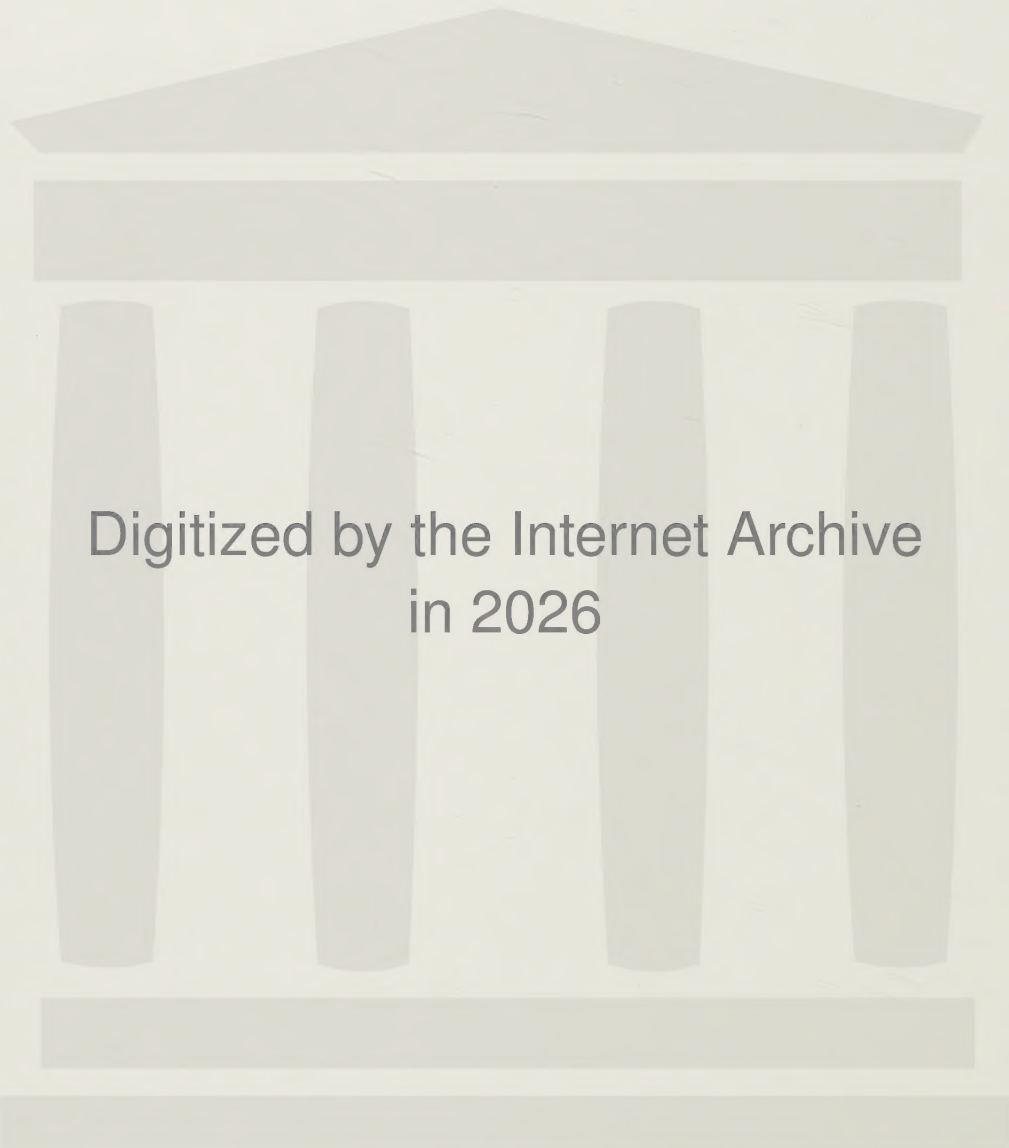
C. EYRAUD

M. PRETTRE

B. IMELIK

J. FRAISSARD

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546306_0019

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Antoine ABOU KAÏS

Licencié ès Sciences

Docteur de Spécialité

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DEFAUTS PARAMAGNETIQUES FORMES PAR IRRADIATION- γ D'UNE ZEOLITE DE TYPE-Y

soutenue le 11 juillet 1972 devant la Commission d'Examen

MM. S.J. TEICHNER

Président

C. EYRAUD

M. PRETTRE

B. IMELIK

J. FRAISSARD

} Examineurs

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

<u>UNITES</u>	<u>DIRECTEURS</u>
U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN
U.E.R. de Biologie humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. le Professeur R. FONTANGES
U.E.R. de Physique nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie 1	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE.

A Monsieur le Professeur M. Prettre,

Correspondant de l'Institut,

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse,

En témoignage de mon profond respect et de ma vive gratitude

A Monsieur B. IMELIK,

Directeur de Recherche

au Centre National de la Recherche Scientifique,

En témoignage de mon respect et de ma reconnaissance

A Madame G. DALMAI-IMELIK

Maître de Recherche

au Centre National de la Recherche Scientifique,

En témoignage de ma sincère gratitude

A la mémoire de ma soeur Pauline,

A ma mère, à mon père,

A ma soeur,

A mon frère,

A mes amis,

et à tous ceux qui me sont chers

En témoignage de mon affection

AVANT PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Directeur de l'Institut, notre profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans ses laboratoires.

Notre sincère reconnaissance est acquise à Monsieur B. IMELIK, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui a orienté et guidé nos recherches et nous a fait bénéficier de son expérience et de ses connaissances en critiquant et discutant nos résultats.

Nous sommes heureux d'exprimer notre plus vive reconnaissance à Messieurs les Professeurs S.J. TEICHNER et C. EYRAUD et à Monsieur J. FRAISSARD, Maître de Conférences, qui nous ont fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre Jury de Thèse.

Madame G. DALMAI-IMELIK, Maître de Recherche au C.N.R.S., a su avec gentillesse et persévérance nous initier à la recherche. Qu'elle trouve ici l'expression de notre profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'elle a manifesté à ce travail.

Nous tenons tout particulièrement à remercier Messieurs J.C. VEDRINE et J. MASSARDIER, Chargés de Recherche au C.N.R.S., pour leur collaboration qui nous fut précieuse.

Il nous est agréable de remercier Monsieur C. NACCACHE, Maître de Recherche, Mademoiselle D. BARTHOMEUF, Maître-Assistante, et Madame R. BEAUMONT avec lesquels nous avons eu de fructueuses discussions.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du C.N.R.S. du LIBAN. Que le Secrétaire Général trouve ici l'expression de notre reconnaissance.

Nous ne saurions oublier l'aide de Mesdemoiselles S. GIRARD et J. CHAUVIN (P.O.) et de Messieurs J.L. DUVAULT et A. GRANGER qui ont contribué à la réalisation pratique de cette thèse.

Enfin, que tous nos camarades du laboratoire trouvent ici l'expression de notre sympathie pour le climat agréable qu'ils ont su créer et pour la collaboration précieuse dont ils nous ont fait bénéficier.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>CHAPITRE I</u> - <u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	3
A. PRINCIPE DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.	3
B. GENERALITE SUR LES EFFETS DES RAYONNEMENTS γ ET LES DEFAUTS.....	9
C. TECHNIQUES D'ETUDES PAR R.P.E. DES DEFAUTS CREES LORS DE L'IRRADIATION DES SOLIDES PAR LES RAYONS γ	12
D. MODE OPERATOIRE ET APPAREILLAGE.....	13
 <u>CHAPITRE II</u> - <u>PROPRIETES GENERALES DES ZEOLITES DE TYPE Y</u>	15
 <u>CHAPITRE III</u> - <u>ETUDE DE L'HYDROGENE ATOMIQUE PIEGE DANS LES ZEOLITES</u> <u>NaNH_4Y ET NaHY IRRADIEES A 77°K</u>	23
A. ETUDE DU SIGNAL DE L'HYDROGENE ATOMIQUE.....	24
B. ETUDE DE LA SATURATION DES RAIES DE H^0 EN FONCTION DU CHAMP HYPERFREQUENCE.....	28
C. QUANTITE D'HYDROGENE ATOMIQUE PIEGE SUR LES ECHAN- TILLONS DES ZEOLITES NaNH_4Y ET NaHY	34
D. FORMATION ET PIEGEAGE DE L'HYDROGENE ATOMIQUE.....	41
 <u>CHAPITRE IV</u> - <u>ETUDE DES DEFAUTS PARAMAGNETIQUES CREES DANS LES</u> <u>ZEOLITES NaNH_4Y ET NaHY APRES IRRADIATION A 77°K</u>	47
A. IDENTIFICATION DES DEFAUTS PARAMAGNETIQUES.....	47
1 - Etude du signal obtenu à la température ambiante.	48
2 - Etude du signal obtenu sur des échantillons cal- cinés entre 150 et 500°C.....	50
3 - Etude du signal obtenu à des températures supé- rieures à 500°C.....	58

B. REACTIVITE DES DEFAUTS PARAMAGNETIQUES.....	61
<u>DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS GENERALES.....</u>	75
<u>BIBLIOGRAPHIE.....</u>	81

INTRODUCTION

Les propriétés catalytiques des catalyseurs, vis-à-vis des réactions chimiques, peuvent être reliées, d'une part, à leur morphologie et d'autre part, aux propriétés de leur état solide, telles que la structure, l'acidité, etc...

Les propriétés des catalyseurs peuvent être plus ou moins modifiées au cours de l'acte réactionnel (adsorption de différents composés, migrations de certains constituants, etc...), ce qui rend le mécanisme de réaction plus ou moins complexe et les études délicates.

Utilisant des techniques différentes telles que la spectrométrie I.R., la microscopie électronique, la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.), etc..., certains auteurs se sont intéressés à l'étude des propriétés des solides dans les mêmes conditions que lors de leur intervention en catalyse ⁽¹⁾, alors que d'autres ont caractérisé et mesuré les propriétés potentielles ⁽²⁻⁶⁾ des catalyseurs avant la réaction chimique et ont tenté de relier ces propriétés à l'activité catalytique des solides ^(3,4).

Parmi ces derniers auteurs, certains, utilisant la méthode de R.P.E., ont relié les centres paramagnétiques créés après irradiation (centres V, F et H^0) à des centres diamagnétiques existant dans les solides avant l'irradiation, ce qui a permis d'établir des corrélations entre les propriétés des solides et leur activité catalytique.

Ainsi, sur les silices-alumines, il a pu être montré ⁽²⁾ que les défauts créés par irradiation de ces solides à 77°K par les rayons γ , pouvaient être reliés à des centres préexistant dans le solide avant l'irradiation.

Une corrélation entre les défauts, centres F ou V, et les sites oxydants ou réducteurs les plus forts des silices-alumines a été établie ⁽³⁾. De plus, les centres actifs de ces solides, pour les réactions d'isomérisation du butène, de craquage du cumène et de déshydratation des alcools, seraient liés à la présence d'atomes d'aluminium tetracoordonné ⁽⁴⁾.

Il a été montré également ⁽⁵⁾ que la quantité d'hydrogène atomique piégé (H^0) après irradiation à 77°K des silices-alumines est proportionnelle à la quantité d'eau contenue dans le solide et dépend de son acidité. D'autres auteurs ⁽⁶⁾ pensent que cette quantité serait plus spécifiquement liée à l'acidité de Brönsted ou de Lewis. Toutefois, une corrélation très nette entre acidité et H^0 n'a pu être établie.

Il nous a paru intéressant de poursuivre ces travaux, tant sur le piégeage de l'hydrogène atomique et sa relation avec l'acidité et l'activité catalytique que sur l'étude des défauts de réseau, dans le cas des zéolites Y, solides acides mieux cristallisés que les silices-alumines et possédant une structure bien définie.

Après un premier chapitre consacré aux techniques expérimentales utilisées, nous avons, dans le deuxième chapitre, présenté les propriétés des zéolites de type Y. Dans le troisième chapitre, nous étudions la stabilisation de l'hydrogène atomique libéré par irradiation γ à 77°K. Enfin, dans le dernier chapitre, nous abordons l'étude d'autres défauts paramagnétiques obtenus ainsi que leur réactivité chimique.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A. PRINCIPE DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Envisageons le cas le plus simple d'une substance paramagnétique où les électrons peuvent être considérés comme libres. Ces électrons ont un moment cinétique intrinsèque $\vec{S}$, appelé spin. A ce moment cinétique est associé un moment magnétique de spin $\vec{\mu}_S = -g_e \beta \vec{S}$ ($g_e = 2,0023$ et β est le magnéton de Bohr). L'énergie d'interaction entre ce moment magnétique et un champ magnétique extérieur H est donnée au premier ordre par la relation :

$$E = - \vec{\mu}_S \cdot \vec{H} = g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{H}$$

soit, si H est dirigé suivant l'axe z :

$$E = - \mu_{S_z} \cdot H_z = g_e \beta S_z H_z$$

Comme $S_z = \pm 1/2$, l'énergie du système peut prendre deux valeurs correspondant aux énergies "Zeeman" $E = \pm (1/2) g_e \beta H_z$. Le spin de l'électron est soit parallèle soit antiparallèle à la direction du champ magnétique et la différence d'énergie ΔE entre les deux niveaux Zeeman est égale à $g_e \beta H_z$.

Une radiation de fréquence ν , telle que : $h\nu = \Delta E$, induit des transitions entre ces deux niveaux d'énergie et la relation $h\nu = g_e \beta H_z$ traduit la condition de résonance. Le système de spin absorbe de l'énergie aux dépens de la radiation électromagnétique, ce qui entraîne l'apparition d'un signal R.P.E.

La R.P.E. permet l'étude de l'environnement d'un électron, celui-ci étant rarement isolé mais lié à d'autres électrons, noyaux et molécules. Le spin $\vec{S}$ de l'électron est donc soumis à différentes interactions, c'est-à-dire que son énergie et donc la position des bandes d'absorption en dépendent. Deux interactions sont particulièrement importantes : l'une correspond au couplage du spin avec son moment cinétique orbital $\vec{L}$, ce qui se traduit par une modification de la valeur du facteur g par rapport à celle obtenue pour l'électron libre, l'autre interaction existe lorsque l'électron célibataire est délocalisé sur des noyaux possédant un moment cinétique nucléaire I non nul. Il y a alors

l'apparition de ce que l'on appelle une structure hyperfine.

1 - Facteur spectroscopique g

On sait qu'un électron, qui se déplace sur une orbite, possède un moment cinétique orbital $\vec{L}$. Dans un atome isolé, ce moment peut se coupler avec le spin $\vec{S}$ et donner une résultante $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Dans ce cas, l'énergie de l'électron devient : $E = g_j \beta \vec{J} \cdot \vec{H}$ et le facteur de Landé g_j est donné par :

$$g_j = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

En réalité, lorsque l'atome n'est plus isolé, l'électron subit l'influence de ses voisins et se trouve exposé à des champs locaux intenses, qui brisent plus ou moins complètement le couplage L-S. Ces champs locaux se superposent au champ appliqué H_0 . Par conséquent, la condition de résonance s'écrit $h\nu = g_e \beta (H_0 + H_{loc})$. Toutefois, dans la pratique, on préfère conserver une expression de la forme $h\nu = g \beta H_0$ et on appelle le nouveau terme g : facteur de dédoublement spectroscopique. En l'absence de structure hyperfine, l'écart $\Delta g = g - g_e$ traduit la contribution du couplage spin-orbite au paramagnétisme. Ce couplage est anisotrope et cette anisotropie est donnée par l'expression suivante :

$$|\hat{g}|^2 = g^2 = g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + g_{zz}^2 \cos^2 \theta$$

où $\hat{g}$ est un tenseur du second ordre et g_{xx} , g_{yy} et g_{zz} ses valeurs principales, θ l'angle que fait le champ magnétique avec l'axe principal de symétrie $o\vec{z}$ du cristal et ϕ l'angle que fait la projection de H_0 sur le plan xoy avec $o\vec{x}$ ($o\vec{x}$, $o\vec{y}$ et $o\vec{z}$ étant les axes du cristal).

La relation précédente exprime l'influence de l'orientation de l'axe principal d'un cristal par rapport à H_0 sur les valeurs de g. Or, une substance polycristalline est constituée par une infinité de cristaux dont les axes principaux de symétrie sont distribués au hasard dans l'espace. Un spectre de poudre est donc difficile à analyser car il provient de la superposition des raies élémentaires données par tous les cristallites. Quand on se place dans le cas d'une symétrie axiale, on peut choisir l'axe $o\vec{z}$ comme axe principal de symétrie. L'angle θ précédemment défini est alors bien l'angle que fait cet axe principal avec la direction du champ magnétique $\vec{H}$. La symétrie axiale entraîne : $g_{xx} = g_{yy} = g$

et la relation précédente s'écrit en posant $g_{zz} = g_{//}$:

$$g^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{//}^2 \cos^2 \theta \quad \text{avec } g_{\text{moy}} = \frac{1}{3} (2 g_{\perp} + g_{//})$$

L'anisotropie du facteur g peut conduire dans le cas des spectres de poudre aux formes de signaux représentés sur la figure 1. Dans une symétrie axiale les valeurs g_1 et g_2 , mesurées aux extremums des courbes (spectre b. fig. 1), sont voisines de $g_{//}$ et $g_{\perp}$ quand δ est grand ($\delta = \frac{\Delta H_{\text{anis}}}{\Delta H_{\text{ind}}}$ avec $\Delta H_{\text{anis}} = |H_{//} - H_{\perp}|$). Dans une symétrie orthorhombique les valeurs des extremums g_1 , g_2 et g_3 sont d'autant plus proches de g_{xx} , g_{yy} et g_{zz} que l'anisotropie de g est grande. Cependant, on ne peut pas dire à priori à laquelle de ces trois valeurs expérimentales correspond g_{xx} , g_{yy} ou g_{zz} car ceci dépend du choix des axes.

D'une façon générale, la détermination du facteur g peut apporter des renseignements sur les interactions de l'électron avec son environnement et sur le champ cristallin auquel est soumis l'électron.

2 - Structure hyperfine

Dans une substance paramagnétique, l'orbitale de l'électron célibataire peut s'étendre sur plusieurs atomes composant la molécule. L'interaction entre le spin de l'électron et celui du noyau ($I \geq 1/2$) conduit à l'apparition d'une structure hyperfine. L'interaction hyperfine d'énergie : $E = \hat{c} \vec{I} \cdot \vec{S}$ sépare les niveaux Zeeman en plusieurs sous niveaux et les transitions possibles satisfont aux règles de sélection : $\Delta M_s = \pm 1$ et $\Delta M_I = 0$. Ainsi, l'interaction entre l'électron célibataire et un proton ($I = 1/2$) divise chaque niveau Zeeman en deux sous niveaux et conduit à deux raies hyperfines.

En général, l'interaction hyperfine avec un noyau de spin nucléaire I conduit à $(2I + 1)$ raies. Si n noyaux équivalents sont en interaction avec l'électron, le spectre R.P.E. est constitué de $(2nI + 1)$ raies. Si n noyaux différents sont en interaction avec l'électron, il y aura $(\sum_n 2I_n + 1)$ raies.

On peut distinguer deux types de structures hyperfines :

a - Structure hyperfine isotrope :

Cette structure hyperfine s'observe quand la densité de l'électron, c'est-à-dire sa probabilité de présence au point où se trouve le noyau, n'est pas nulle ; c'est le cas en particulier des orbitales s dans les atomes et dans les molécules. Une partie du moment magnétique de l'électron se superpose en ce point même au moment magnétique du noyau conduisant à une interaction purement scalaire correspondant à l'énergie mutuelle $a \vec{I} \cdot \vec{S}$ (a est appelé constante

de couplage hyperfin isotrope) avec :

$$a = \frac{8\pi}{3} g_e g_N \beta \beta_N |\psi(0)|^2$$

où $|\psi(0)|^2$ est la probabilité de présence de l'électron sur le noyau. Cette interaction ne dépend pas de l'orientation des spins ; c'est le cas en particulier de l'hydrogène atomique. Lorsque l'électron célibataire est engagé dans une molécule ou lorsque le radical est lié à un solide, sa fonction d'onde peut s'étendre à d'autres atomes et la séparation hyperfine observée est alors plus faible. On écrit : $a = A_0 C_{ns}^2$ où C_{ns}^2 représente la probabilité de présence de l'électron célibataire dans l'orbite ns et A_0 la valeur de la séparation hyperfine quand l'électron célibataire est situé dans une orbitale s pure. On peut alors déterminer la densité de spin sur chacun des atomes à spin nucléaire non nul d'un radical et, même éventuellement, sur ceux d'un site d'adsorption, dans le cas d'un radical adsorbé, d'où l'intérêt de l'emploi de cette technique dans les études gaz-solide.

b - Structure hyperfine anisotrope :

Aux moments cinétiques de spins, électronique et nucléaire, sont associés respectivement des moments magnétiques $\vec{\mu}_e$ et $\vec{\mu}_N$ entre lesquels existe une interaction dipolaire classique qui dépend de l'angle θ que font la direction des moments (donc celle de $\vec{H}$) et celle de l'axe principal du tenseur hyperfin anisotrope. Cette interaction se traduit par une énergie $b \vec{I} \cdot \vec{S}$ (b est appelé constante de couplage hyperfin anisotrope) avec :

$$b = -g_e g_N \beta \beta_N \frac{\langle 1 - 3 \frac{\cos^2 \phi}{r^3} \rangle}{3} \times \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

où ϕ est l'angle que fait la direction de $\vec{r}$, vecteur noyau - électron et celle de l'axe principal du tenseur hyperfin anisotrope. Le facteur b est défini quand r l'est, donc θ , ce qui exclut les états s. Comme b est fonction de l'orientation de l'orbitale de l'électron célibataire par rapport au champ magnétique appliqué, la séparation des composantes hyperfines varie avec cette orientation.

Si l'électron est localisé dans une orbitale 2p, on a $\langle \cos^2 \phi \rangle = 3/5$ et $b = B_0 (1 - 3 \cos^2 \theta)$ avec $B_0 = \frac{2}{5} g_e g_N \beta \beta_N \langle r^{-3} \rangle$. Quand H_0 est dirigé selon l'axe de l'orbitale 2p, c'est-à-dire $\theta = 0$, on a $b_z = b_{//} = -2B_0$.

Quand H_0 est dirigé perpendiculairement à l'axe de l'orbitale, c'est-à-dire $\theta = \pi/2$, on a $b_x = b_y = b_{\perp} = B_0$.

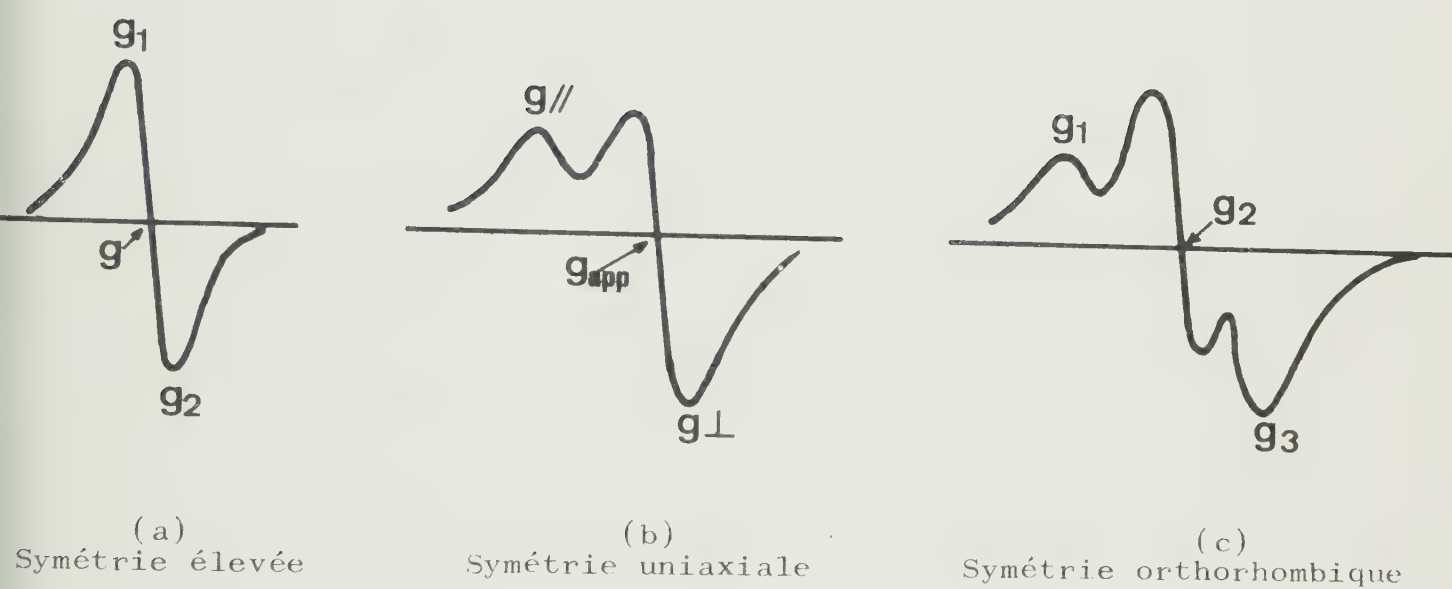


Figure 1 Influence de la symétrie environnante à laquelle est soumise une espèce paramagnétique sur son spectre RPE de poudre.

Si l'électron est localisé dans une orbitale 3p ou 3d, on aura d'autres valeurs pour $\langle \cos^2 \phi \rangle$ donc pour B_0 .

Si l'électron est délocalisé et en interaction avec d'autres atomes, de spins nucléaires nuls ou non, la séparation hyperfine observée est alors plus faible et on écrit $b = B_0 C_{np}^2 (1 - 3 \cos^2 \theta)$ où $b_{//} = -2B_0 C_{np}^2$ et $b_{\perp} = B_0 C_{np}^2$, C_{np}^2 représente la probabilité de présence de l'électron dans l'orbitale np et B_0 la valeur de la séparation hyperfine quand l'électron célibataire est situé dans une orbitale p ou d pure. On peut donc en déduire la probabilité de présence de l'électron dans la ou les orbitales considérées et aussi les modifications des angles de liaison par la matrice, comparativement au radical libre.

c - Cas général :

Nous venons de traiter séparément les interactions hyperfines isotropes et anisotropes. Cependant, dans le cas des solides, ces interactions contribuent toutes deux au spectre hyperfin et leurs effets sont cumulatifs. La constante de couplage hyperfin mesurée c_i est alors la somme des constantes isotropes a_i et anisotrope b_i .

$$c_i = a_i + b_i$$

Nous avons :

$$a = (1/3) (c_x + c_y + c_z)$$

et

$$b_x = c_x - a ; b_y = c_y - a \text{ et } b_z = c_z - a.$$

Dans le cas d'une symétrie axiale, lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe des z, on a $c = c_z = c_{//}$ et lorsque H est perpendiculaire, on a $c = c_x = c_y = c_{\perp}$ et l'expression de a devient alors $a = (1/3) (c_{//} + 2c_{\perp})$

D'une façon générale, l'étude de l'interaction hyperfine permet de caractériser un noyau, de connaître la probabilité de présence de l'électron sur le noyau et de calculer les distances moyennes entre l'électron et le noyau.

3 - Largeur de raie

Différentes actions perturbatrices interviennent pour élargir les niveaux d'énergie et, par suite, la raie de résonance. Ce sont :

a - les interactions spin-réseau :

Ces interactions sont traduites par le temps de relaxation T_1 qui mesure le temps de réorientation d'un spin après perturbation, c'est-à-dire le retour à l'état fondamental. Ce retour se fait avec libération d'énergie par l'intermédiaire de mouvements de vibration que prennent les atomes autour de leurs positions et auxquels correspondent des quantas d'énergie appelés phonons.

b - les interactions spin-spin :

Ces interactions ne modifient pas l'énergie du système et par suite n'affectent pas T_1 , mais ce sont elles qui déterminent la relation de phase entre spins, établie à la résonance. Elles sont traduites par le deuxième temps de relaxation T_2 .

Ces interactions s'établissent par l'action d'un champ local qui est produit par les électrons voisins et qui se superpose au champ appliqué H. Ainsi, chaque électron ne résonne pas exactement dans le même champ que ses voisins, d'où un étalement des champs de résonance dans une certaine bande ΔH et une largeur spectrale de la raie, autre aspect du temps de relaxation T_2 .

c - les interactions d'échange :

Ces interactions proviennent de la possibilité dont jouissent les électrons, dans certains cas, de s'échanger entre différentes orbitales atomiques ou moléculaires. Elles dépendent du recouvrement des orbitales des électrons non appariés. Lorsqu'elles sont fortes, elles se traduisent par un rétrécissement des raies R.P.E.

A ces causes intrinsèques au phénomène, vient s'ajouter une largeur instrumentale pouvant provenir d'une hétérogénéité du champ, négligeable dans notre cas.

4 - Saturation des raies

Lorsqu'un temps de relaxation T_1 ou T_2 est trop long, les populations des deux groupes d'énergie Zeeman tendent à s'égaliser et il n'y a plus d'absorption d'énergie hyperfréquence : c'est le phénomène de saturation.

On distingue deux types de saturation :

- la saturation homogène due à des causes internes au système de spins telles que l'interaction dipolaire entre spins identiques, l'interaction spin-réseau, l'interaction d'échange, etc...

- la saturation hétérogène due à des causes externes au système de spins telles que l'interaction dipolaire entre spins différents, l'interaction

hyperfine, etc...

5 - Dépouillement d'un spectre de poudre

Les spectres de poudre sont souvent complexes et difficiles à dépouiller. Néanmoins, pour interpréter un spectre, on peut utiliser des artifices expérimentaux :

- utiliser différentes fréquences de résonance, ce qui permet de séparer les signaux de facteur g suffisamment différent et de différencier une anisotropie de g d'une structure hyperfine mal résolue ou d'une largeur de raie classique.
- modifier la puissance hyperfréquence envoyée sur l'échantillon, pour éliminer les signaux facilement saturables.
- effectuer un échange isotopique de certains atomes du radical, modifiant ainsi la valeur du spin nucléaire.
- modifier la nature même du solide en éliminant progressivement l'un de ses constituants.
- réchauffer l'échantillon pour faire disparaître les signaux dûs aux espèces les moins stables.

Lorsque le spectre n'est pas trop complexe et que les valeurs du champ magnétique correspondant aux valeurs principales du tenseur g ont été définies, les constantes hyperfines sont déterminées à partir des positions du champ correspondant à g_{xx} , g_{yy} et g_{zz} .

Si l'on connaît la nature probable du radical étudié, le processus de dépouillement consiste donc :

- à attribuer les structures les plus plausibles à ce radical.
- à associer à chaque structure les valeurs probables des tenseurs à partir des résultats obtenus pour les monocristaux et de ceux grossiers obtenus expérimentalement sur le spectre de poudre.
- à comparer le spectre théorique au spectre expérimental jusqu'à l'obtention d'une bonne similitude.

B. GENERALITES SUR LES EFFETS DES RAYONNEMENTS γ ET LES DEFAUTS

D'une façon générale, on désigne par le terme défaut toute imperfection existant dans un réseau ou solide cristallisé. L'apparition des défauts est conditionnée par la destruction de la stoechiométrie locale des cristaux. Par suite, il y a divers moyens pour produire de tels centres.

Un de ces moyens est l'irradiation des cristaux par des radiations

électromagnétiques ou corpusculaires de grande énergie (rayons γ , neutrons, électrons, etc.). Sous l'effet des radiations, certains atomes peuvent être éloignés des noeuds du réseau cristallin ; par suite, la stoechiométrie locale est détruite et des défauts peuvent apparaître.

1 - Effets du rayonnement γ

Le rayonnement γ est très pénétrant, mais son pouvoir ionisant est faible. Son interaction avec la matrice peut s'opérer de plusieurs manières. Les diverses modes d'interaction et leurs effets éventuels sont rassemblés ci-après :

Mode d'interaction	Effets de l'interaction
1 - Interaction avec des électrons atomiques	a - Absorption totale
2 - Interaction avec des nucléons	b - Diffusion élastique
3 - Interaction avec le champ électromagnétique entourant le noyau et les électrons	c - Diffusion inélastique
4 - Interaction avec le champ nucléaire	

Sur les douze combinaisons possibles, trois processus jouent un rôle important : l'effet Compton (1b), l'effet photoélectrique (1a) et l'effet de matérialisation (3a).

- Effet Compton :

Il correspond à la diffusion d'un photon d'énergie plus faible que celle du photon incident et au recul de l'électron cible.

- Effet photoélectrique :

Cet effet correspond à l'éjection de l'électron de la matière par le choc du photon γ . La probabilité de ce phénomène est d'autant plus grande que l'énergie des photons est plus faible et le numéro atomique du noyau élevé.

- Effet de matérialisation :

Lors de l'absorption d'une énergie égale à 1,02 MeV, il y a création d'une paire d'électron $\beta^- \beta^+$. Cette émission est limitée aux photons d'énergie supérieure ou égale à 1,02 MeV.

2 - Déplacement des atomes par le rayonnement γ

En aucun cas, les photons émis par le Co^{60} ne peuvent déplacer les atomes, mais seuls les électrons, émis par effets Compton et photoélectrique, peuvent frapper les atomes et provoquer des déplacements dans le réseau. On peut connaître la répartition, selon leur énergie, des électrons libérés par effet Compton à l'aide des abaques proposés par Brownell ⁽⁷⁾.

On démontre ⁽⁸⁾ que l'énergie maximale E_M qu'un atome puisse recevoir, par choc élastique de l'électron sur cet atome, est approximativement égale à :

$$E_M = 2E_m (E_m + 2m_0c^2) / M_0c^2$$

où E_m est l'énergie de l'électron incident, m_0 et M_0 sont les masses au repos de l'électron et de l'atome cible.

L'atome, perturbé par le choc de l'électron, peut se déplacer depuis son site normal vers un site interstitiel. L'énergie E_d nécessaire à cette migration a été évaluée par Seitz ⁽⁹⁾ à 25 eV (600 kcal.mole⁻¹) soit 4 fois l'énergie de sublimation. L'énergie des rayons γ du Co^{60} est de 1,17 et de 1,33 MeV.

En désignant par ϕ_{el} le flux d'électrons émis par effet Compton, le nombre d'atomes déplacés, dans un matériau contenant N atomes de l'espèce considérée, est $n = \phi_{el} N \sigma_d$, où σ_d est la section efficace.

3 - Classification des défauts

Les défauts peuvent être classés en trois grandes catégories : centres à excès d'électrons (les centres F , F' , M , R , N), centres à déficit d'électrons (les centres V_k , H , V_F , V_t) et centres à ions d'impureté (F_A , Z , U , O_2^-).

a - Centres à excès d'électrons :

Les centres à excès d'électrons sont des vacances simples ou des ensembles de vacances d'ions négatifs qui ont capté des électrons tels que les centres F , F' , M , R et N . Le centre le plus simple est le centre F ⁽¹⁰⁾.

Le centre F apparaît s'il manque un ion négatif du cristal. La place demeurée libre représente une vacance positive et un électron libre peut être capté et localisé dans le champ coulombien de cette vacance.

Les centres F' sont des vacances d'ions négatifs qui contiennent deux électrons. Ces centres peuvent se former à partir des centres F par capture d'un électron. Ils sont diamagnétiques ⁽¹¹⁾.

Un autre type de centres à excès d'électron est constitué par les centres formés par association de deux ou plusieurs centres F (M, R, N). Les plus importants sont les centres M⁽¹²⁾.

b - Centres à déficit d'électrons :

Les centres à déficit d'électrons se forment par la capture d'un trou positif par un groupe d'ions et de vacances du cristal. De tels centres sont les centres V_K , H, V_F et V_t .

Le centre V_K se forme par la capture d'un trou positif par deux ions X^- . Le centre H se forme par la capture d'un trou positif par 4 ions X^- dont 2 sont interstitiels, le trou étant fortement localisé sur ces derniers.

Le centre V_F se forme par l'association d'un centre V_K avec la vacance d'un ion positif⁽¹³⁾ et le centre V_t est créé par la capture d'un trou positif par un ensemble de trois ions halogènes placés en ligne droite et trois vacances⁽¹⁴⁾.

c - Centres à ions d'impureté :

Ces centres sont constitués par des ions d'impureté, de substitution ou interstitiels, ou bien par des ensembles d'ions d'impureté et de vacances qui ont capté des électrons.

Les centres F_A se forment par association d'un centre F avec un cation d'impureté de substitution.

Les centres Z sont liés à la présence d'impuretés de cations de substitution divalents dans les cristaux.

Les centres U se forment dans les cristaux des halogénures alcalins qui contiennent comme impureté des hydrures alcalins. Les atomes d'hydrogène jouent un rôle important dans la formation de ces centres.

Les centres O_2^- se forment dans les halogénures alcalins par la substitution des ions O_2^- à un anion.

C. TECHNIQUES D'ETUDES PAR R.P.E. DES DEFAUTS CREEES LORS DE L'IRRADIATION DES SOLIDES PAR LES RAYONS γ

Comme nous l'avons signalé précédemment, il y a plusieurs types de défauts ou de centres colorés. La plupart de ces centres sont caractérisés par la présence d'électrons à spins non appariés, ce qui les rend paramagnétiques et donc susceptibles d'être étudiés par R.P.E. En raison de sa finesse comme méthode d'étude de la structure des centres paramagnétiques, la R.P.E. permet généralement d'obtenir des renseignements beaucoup plus nombreux et plus com-

plets que par les méthodes optiques. Ainsi, les différents types de défauts ont, dans nombre de cas, des spectres présentant une structure hyperfine caractéristique, ce qui permet de les identifier. La nature des défauts peut aussi être caractérisée par les valeurs de leurs facteurs g : généralement pour les centres F, g est inférieur à 2,0023 et pour les centres V, g est supérieur à g_e .

Le temps de relaxation spin-réseau peut être différent selon la nature du défaut, ce qui conduit à une saturation différente. En particulier, un centre F se sature plus facilement qu'un centre V.

D. MODE OPERATOIRE ET APPAREILLAGE

1 - Traitement thermique standard

Afin d'éviter la pollution de la zéolite au cours du traitement thermique, la calcination du solide a été effectuée dans un appareil sans graisse où les ampoules contenant le catalyseur sont soudées directement à la rampe de désorption. Nous avons retenu le mode opératoire suivant ⁽¹⁵⁾ :

- le solide est calciné, sous une pression de 160 torr d'oxygène, à une température donnée pendant 18 heures.

- le solide est ensuite traité sous un vide de 10^{-6} torr, à la même température pendant 24 heures.

2 - Irradiation des solides

Après le traitement thermique, les ampoules R.P.E. contenant le solide sont placées dans un vase Dewar contenant l'azote liquide. L'ensemble est ensuite introduit dans l'irradiateur (fig. 2) au Co^{60} . L'intensité de la source mesurée, à l'aide de verres dosimètres, ⁽¹⁶⁾ est de 0,3 Mrad/heure. Les échantillons ont reçu des doses allant jusqu'à 10 Mrad.

3 - Appareillage R.P.E.

Le spectromètre R.P.E., Varian V4502, que nous avons utilisé, comprend essentiellement :

- un électroaimant permettant de soumettre l'échantillon à un champ magnétique continu H d'intensité H_0 comprise entre 0 et 15.000 Gs.

- un circuit résonnant qui amène au centre de la cavité une onde hyperfréquence perpendiculaire à H_0 et qui se compose de :

- a) une cavité résonnante travaillant par réflexion à une température

que l'on peut faire varier de 82°K à 570°K grâce à un courant d'azote dont on peut régler la température à volonté.

b) un klystron fournissant l'onde hyperfréquence d'une fréquence de l'ordre de 9.460 MHz et d'amplitude H_1 . Pour certaines mesures, on utilise un klystron qui émet une onde électromagnétique dont la fréquence est de l'ordre de 34.500 MHz.

c) Un guide d'onde conduisant l'onde hyperfréquence dans la cavité, perpendiculairement à H_0 .

d) Un pont hyperfréquence.

e) Un système convenable d'amplification et d'enregistrement.

De plus, pour calculer les valeurs précises du champ magnétique, nous avons utilisé une sonde R.M.N. calibrée selon la méthode préconisée par Fraenkel et coll. ⁽¹⁷⁾. Nous avons mesuré la fréquence microonde à l'aide d'un compteur Hewlett-Packard, l'échantillon de microonde étant pris sur l'adaptateur situé à l'arrière du pont E 101 d'un spectromètre Varian E9.

Les mesures quantitatives sont faites par comparaison de l'intensité du signal R.P.E. obtenu avec celle du D.P.P.H. (solution benzénique de diphényl picryl hydrazyl) de concentration connue.

Le facteur g est déterminé à partir de la position du signal du D.P.P.H. ($g = 2,0036$), en utilisant un double enregistreur associé à une double cavité contenant l'échantillon d'une part et le D.P.P.H. d'autre part.

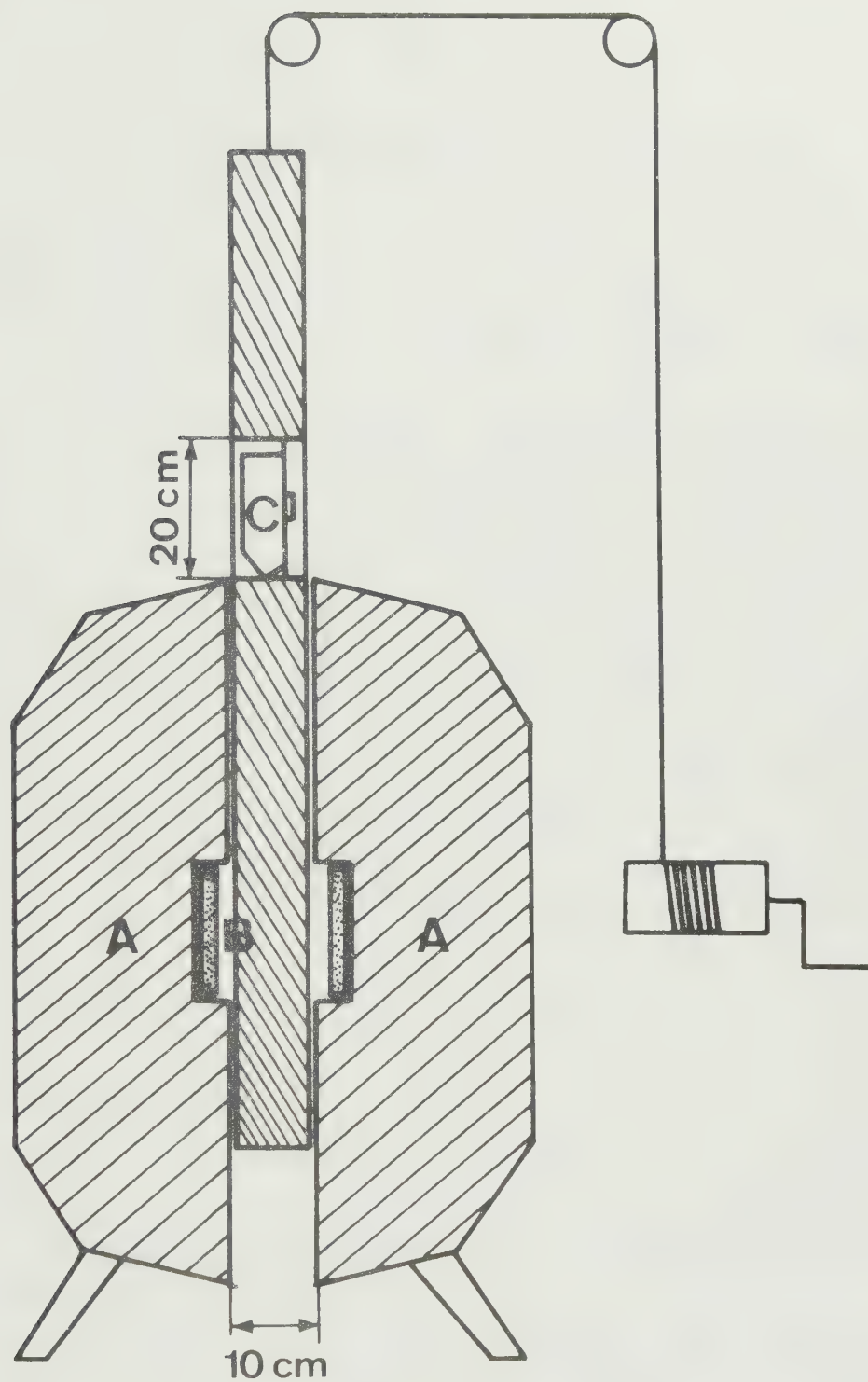


Figure 2 - Schéma de l'irradiateur

A - Charpente en plomb

B - Barreaux de ^{60}Co

C - Vase DEWAR contenant l'ampoule à irradier.

CHAPITRE II

PROPRIETES GENERALES DES ZEOLITES DE TYPE Y

1 - Structure cristalline

Les zéolites de type Y sont des aluminosilicates de formule $M_{56/n}^{n+} (AlO_2)_{56}^{-} (SiO_2)_{136} x H_2O$.

Ces solides sont constitués d'un enchaînement régulier de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^{-} , mettant leurs atomes d'oxygène en commun et formant ainsi un réseau à trois dimensions. La charge négative de AlO_4^{-} est neutralisée par des cations M^{n+} qui sont en général des alcalins ou alcalinoterreux.

Le polyèdre de base est un octaèdre tronqué appelé encore cubooctaèdre ou cage sodalite de formule globale $(Si, Al)_{24}O_{36}$; un tel cubooctaèdre possède six faces carrées, huit faces hexagonales et 36 arêtes. Les cavités sodalites sont reliées entre elles par des prismes hexagonaux dans un arrangement tétraédrique. Cet arrangement des cages sodalites est à l'origine de la formation de supercages de diamètre moyen 12 Å. Chacune d'elles communique avec 4 autres cavités identiques par des fenêtres hexagonales (fig. 3). Ces solides cristallisent dans un système cubique à faces centrées selon une maille de dimension $a = 24,7 \text{ Å}$ ⁽¹⁸⁾. Dans une maille, il y a 16 prismes hexagonaux, huit cages sodalites et huit supercages.

2 - Positions des cations

D'après les travaux de nombreux auteurs ⁽¹⁹⁻²⁴⁾, les cations dans les zéolites de type Y, peuvent occuper plusieurs sites différents avec un facteur d'occupation variable suivant le degré d'hydratation du solide et la nature du cation d'échange (Tableau 1).

- Les sites S_I sont situés au centre des prismes hexagonaux. Le cation en S_I est alors entouré par 6 ions $O_{(1)}$ situés à environ 3,60 Å, par 6 ions $O_{(2)}$ à 3,50 Å et par 6 ions $O_{(3)}$ à 2,70 Å. Ces distances peuvent être légèrement différentes suivant la nature du cation.

- Les sites S_I' sont situés dans la cage sodalite proche de la base hexagonale du prisme. Le cation en S_I' , est entouré de 3 ions $O_{(2)}$ à 3,10 Å et de trois ions $O_{(3)}$ à 2,60 Å.

TABLEAU I

Répartition des cations au sein de la zéolite

Echantillon	Condition du traitement	S _I	S _{I'}	S _{II}	S _{II'}	S _{II} *	S _V	Références
NaY	Déshydraté	7,8	20,2	31,2				(19)
Na _{26,6} H _{29,4} Y	calcinés	7,4	7,3	13,1				(24)
Na _{14,2} H _{41,8} Y	à 400°C	4,5	3,2	9,6				(24)
Na _{2,2} H _{53,8} Y	sous vide	1,8	2,6	2,6				(24)
KY	Déshydraté	12,0	14,6	31,0				(19)
K-faujasite	"	8,6	12,9	31,7				(22)
Ca-faujasite	Hydraté		9,7		11,5	23	2,2	(26)
Ca-faujasite	Déshydraté	14,2	2,6	11,4		H ₂ O		(27)
La-faujasite	Hydraté		3,3		28	14	10,3	(28)
La-faujasite		11,8	2,5	1,5	H ₂ O	H ₂ O		(29)
La-faujasite	Déshydratés	11,7	2,5	1,4				(21)
LaY		5,2	8,9	5,5				(30)

TABLEAU II

Champ électrostatique (V/Å) calculé dans les zéolites de type X et Y à la distance r du cation (20).

Charge de cation	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 2	+ 2
Si/Al	1 : 1	1 : 1	2 : 1	2 : 1	1 : 1	2 : 1
Site	S _{I'}	S _{II}	S _{I'}	S _{II}	S _{I'}	S _{I'}
nb d'éq./ (Al.Si) ₂₄ ⁰ ₃₆	4	6	4	2	4	2
r ₀ (Å)						
2,0	1,52	2,47	2,30	3,21	5,65	6,30
2,5	0,61	1,23	1,27	1,88	3,22	3,85
3,0	0,23	0,62	0,77	1,19	1,97	2,51
3,5	0,08	0,31	0,52	0,79	1,14	1,73
4,0	0,02	0,12	0,38	0,54	0,69	1,26

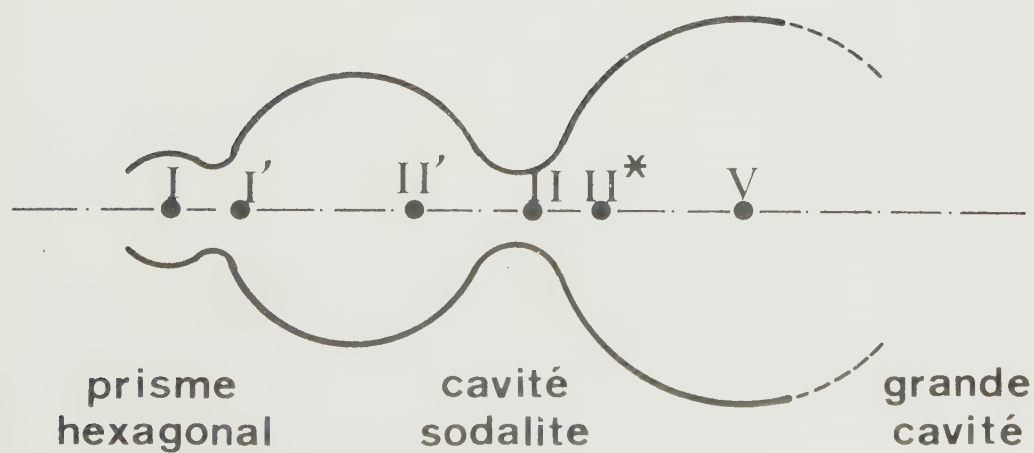
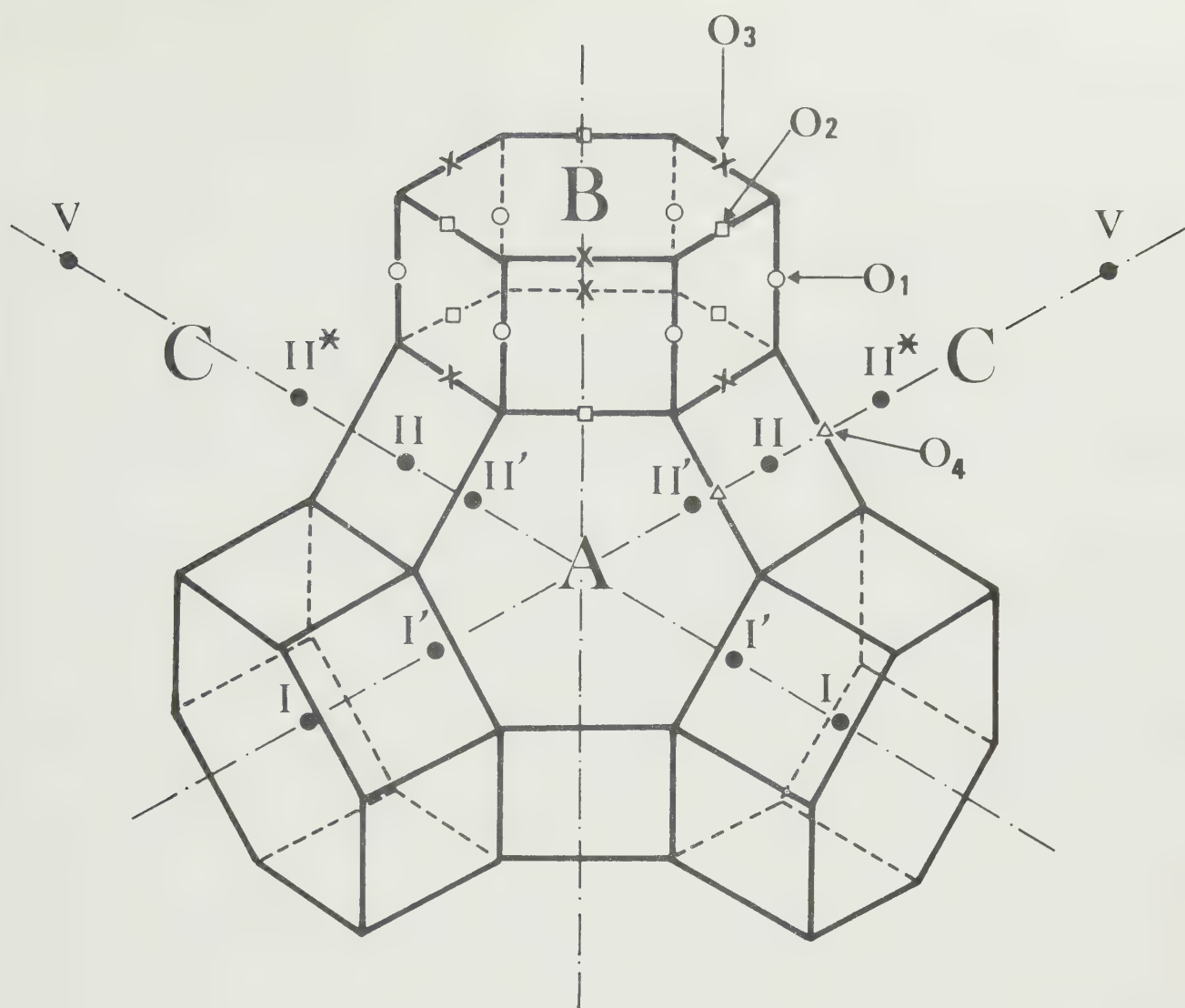


Figure 3 Zéolite du type Y

Position des cations : I, I', II, II', II*, V.

- Les sites S_{II} sont situés dans les supercages et près de la fenêtre hexagonale séparant une cavité sodalite de la grande cavité. Les sites S_{II} sont distants de $2,90 \text{ \AA}$ de deux ions $O_{(4)}$ et de $2,30 \text{ \AA}$ de deux ions $O_{(2)}$.
- Les sites S_{II}' , sont symétriques des sites S_{II} par rapport au plan des faces hexagonales. Ils sont à l'intérieur de la cage sodalite.
- Les sites S_{II}^* sont voisins du centre d'un cycle de 12 atomes. Ces sites sont généralement occupés par des molécules d'adsorbat.
- Les sites S_V sont au centre de la supercage et préférentiellement occupés par les cations hydratés.

3 - Champ électrostatique créé par les cations

Les cations créent à leur voisinage un champ électrostatique dont l'intensité à un point donné dépend généralement de la nature et de la charge des cations (Tableau 2). Selon plusieurs auteurs ⁽²⁰⁾, de tels champs sont capables de polariser, voire même de dissocier, les molécules d'hydrocarbures adsorbées sur les cations, ce qui explique l'activité catalytique de ces solides dans certaines réactions.

4 - Propriétés acides des solides

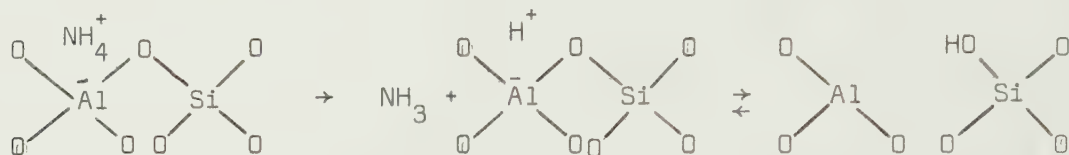
a - Zéolites décationisées :

Il est possible par des procédés classiques d'échange, de remplacer, en partie, les ions sodium par des ions ammonium. Cet échange est effectué en mettant en contact une certaine masse de zéolite commerciale NaY avec une solution aqueuse d'un sel ammonium, par exemple le nitrate d'ammonium.

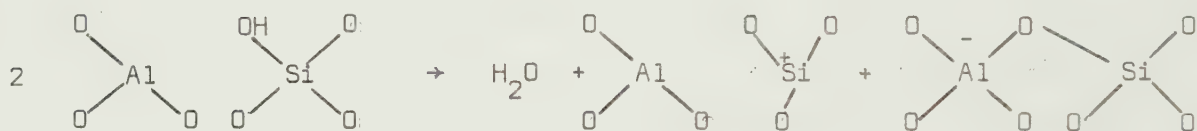
La décationisation est un cas particulier d'échange qui correspond au remplacement de l'ion sodium par un proton ⁽³¹⁾. Après l'échange des ions Na^+ par les ions NH_4^+ , il a été montré par spectrographie Infra-Rouge, qu'il y a, au cours du traitement sous vide de la zéolite NH_4Y et à des températures croissantes, diminution des bandes à 1450 cm^{-1} , attribuées aux ions ammonium, et apparition des bandes à 3750 , 3650 et 3550 cm^{-1} dues aux groupes OH ⁽³²⁻³⁶⁾.

Nous avons déterminé par étude thermogravimétrique et spectrométrie de masse ⁽³⁷⁾ que, lors du chauffage sous vide de zéolites NaY échangées par les ions ammonium, H_2O est le principal produit désorbé à basse température ($T \leq 150^\circ C$), ensuite NH_3 est détecté à partir de $150^\circ C$ et un nouveau départ d'eau est enregistré à plus haute température ($T \geq 425^\circ C$). De plus, nous avons montré, en accord avec plusieurs auteurs ^(32, 38-40), que la perte de poids, observée à $425^\circ C$, est proportionnelle au taux d'échange par les ions ammonium.

La disparition des ions ammonium et l'apparition des groupes OH s'expliquent par la décomposition de NH_4^+ en NH_3 et H^+ . Les protons qui sont libérés étant incapables de neutraliser les tétraèdres AlO_4^- , comme le faisait l'ion NH_4^+ , réagissent avec les atomes d'oxygène de la charpente pour former des groupements hydroxyles. Hall et coll. ⁽³²⁾ expliquent le phénomène de départ de NH_3 par la décomposition des ions NH_4^+ selon le schéma :



Vers 400-450°C, la déshydroxylation s'effectuerait suivant le mécanisme ⁽⁴⁰⁾ :



La bande I.R. à 3750 cm^{-1} , de faible intensité, a été attribuée soit aux groupes hydroxyles qui entourent un cristallite ⁽³²⁾ soit aux impuretés de silice ⁽³⁴⁾. Elle est pratiquement constante à des températures très élevées (600-700°C).

Il a été montré ^(15, 39), d'une part, que la zéolite protonée, mise en contact avec NH_3 , donne de nouveau la zéolite NH_4Y , d'autre part, que le nombre de molécules NH_3 adsorbées sur une zéolite activée à 400°C est approximativement égal au nombre d'ions NH_4^+ qui se trouvent dans le solide avant la calcination, ce qui confirme que la décomposition des ions ammonium libère le même nombre de protons que dans le cas du solide de départ.

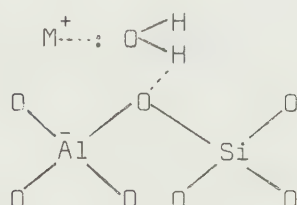
Les deux bandes I.R., 3550 et 3650 cm^{-1} , sont dues à la présence des groupes OH ayant un caractère acide. Pour Ward ⁽³⁹⁾, cette différence de fréquence traduit une différence de mobilité du proton. Par ailleurs, Eberly ^(41, 42) pense que les groupes OH sont situés dans des positions différentes : dans les cages sodalites pour la bande à 3650 cm^{-1} et à l'intérieur des prismes pour l'autre bande. Reprenant l'idée d'Eberly, d'autres auteurs ⁽⁴²⁻⁴⁴⁾ ont montré que les atomes d'hydrogène, responsables des bandes à 3650 et 3550 cm^{-1} , sont liés respectivement aux atomes d'oxygène $\text{O}_{(1)}$ et $\text{O}_{(3)}$.

Il a été vérifié ^(1, 45), par adsorption de pyridine, que les hydro-

xyles responsables de la bande 3550 cm^{-1} ne se lient à la pyridine que par pont hydrogène, car ils sont moins accessibles que ceux vibrant à 3650 cm^{-1} qui forment, avec la pyridine, l'ion pyridinium. De plus, certains auteurs (46) ont caractérisé l'acidité Brönsted du solide par la bande I.R. attribuée aux ions pyridinium.

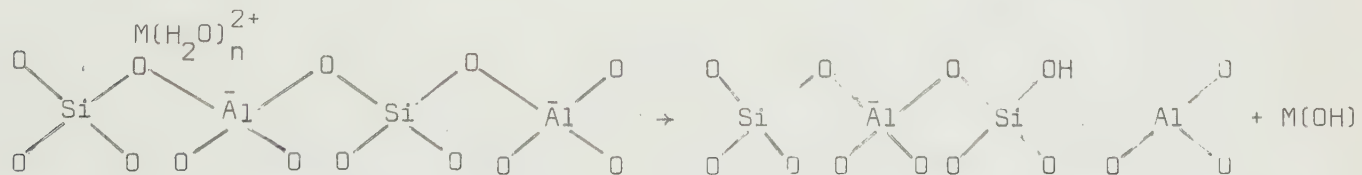
b - Zéolite cationique MY (M est un cation mono ou polyvalent) :

L'introduction dans les zéolites de cations monovalents fait apparaître des groupes OH qui sont dus à la rétention d'une molécule d'eau par le cation suivant le schéma (47) :



Cette molécule d'eau est à l'origine de deux bandes I.R. : l'une, fine, dont la fréquence varie avec la nature de cation, est due à l'hydrogène libre de la molécule d'eau, l'autre, large, centrée vers 3550 cm^{-1} , est due à l'hydrogène en interaction avec un oxygène du réseau. Ces groupes hydroxyles ne possèdent pas d'hydrogène mobile et leur disparition n'entraîne pas la formation de sites de Lewis, ce qui explique leur faible activité vis-à-vis des réactions du type ion carbonium (48).

Par contre, l'introduction dans les solides des cations polyvalents entraîne la formation des groupes hydroxyles structuraux qui sont acides. L'étude par I.R. a montré, outre les groupes hydroxyles correspondant à des bandes 3550 et 3650 cm^{-1} , des bandes dont les vibrations dépendent de la nature des cations (bandes à 3600 et 3700 cm^{-1}) (49-51). La formation des groupes hydroxyles correspondant aux bandes de 3550 et 3650 cm^{-1} peut être réalisée suivant le schéma (50) :



tains auteurs ⁽⁵⁸⁾ ont montré que l'extraction de 35 % des atomes d'aluminium conduit à la disparition des sites de Lewis de forces faible et moyenne. Une extraction plus poussée, supérieure à 35 %, renforce l'acidité des sites de Brönsted alors que la quantité de sites forts de Lewis diminue.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'HYDROGENE ATOMIQUE PIEGE DANS LES ZEOLITES NaNH_4Y ET NaHY IRRADIEES A 77°K

L'action stabilisatrice de certains matériaux vis-à-vis de l'hydrogène atomique et des radicaux libres créés par irradiation a fait l'objet de nombreux travaux. En particulier, l'hydrogène atomique a été décelé, à basse température, dans des solutions aqueuses d'acide ^(59, 60), de base ⁽⁶¹⁾ et de sel ⁽⁶²⁾, dans des échantillons de silice ^(63, 64), de silice-alumine ^(5, 6) et de zéolite ⁽⁶⁵⁻⁶⁸⁾ et à température ambiante, dans les fluorures ⁽⁶⁹⁾ et les phosphates de calcium ⁽⁷⁰⁾.

Le processus de piégeage de l'hydrogène atomique dans les solides n'est pas encore bien élucidé. Plusieurs auteurs ^(71, 72) ont proposé des arguments théoriques pour expliquer cette stabilisation en l'attribuant soit à des propriétés des matrices soit à l'existence de liaisons faibles entre l'hydrogène atomique et les atomes voisins.

Livingston et Weinberger ⁽⁷³⁾ ont montré que le nombre d'atomes d'hydrogène piégé dans les solides irradiés à 77°K dépend de la nature de l'acide mais est, en général, d'autant plus grand que l'acide est plus fort.

Plusieurs auteurs ont trouvé une relation plus ou moins étroite entre la quantité d'hydrogène atomique piégé et l'acidité de Brönsted de certains solides. Sur les silices-alumines ⁽⁶⁾, il n'a pas pu être établi avec certitude que ces atomes proviennent des sites acides de Brönsted ou même qu'ils soient piégés sur des sites acides de Lewis. Sur les clinoptilolites ⁽⁶⁵⁾ et les zéolites de type X et Y ⁽⁶⁶⁾ une relation entre l'hydrogène atomique et les groupements OH à caractère acide des solides a été établie.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les spectres R.P.E. de zéolites de type NaY partiellement ammoniées ou protonées, calcinées à différentes températures sous vide puis irradiées à 77°K avec une dose de 2,4 Mrad, sont constitués (fig. 4) d'un doublet encadrant un signal complexe que nous appellerons "signal central" et qui est dû à différents défauts paramagnétiques (comme nous le verrons au chapitre IV). L'écartement des raies du doublet hyperfin est voisin de 500 Gs.

Pour montrer que les doublets observés sont bien attribuables à l'hydrogène atomique, nous avons échangé les atomes d'hydrogène d'une zéolite NaNH_4Y , calcinée à 400°C sous vide, par le deutérium. L'échange est effectué à la température ambiante, l'échantillon étant laissé en contact 24 heures avec D_2O sous sa pression de vapeur saturante. Le solide est ensuite désorbé à la même température que précédemment. Le spectre R.P.E. obtenu après irradiation comprend un triplet, de largeur comparable à celle du doublet (1 à 3 Gs) et de séparation hyperfine égale à 78 Gs, caractéristique du deutérium atomique ⁽⁷⁴⁾. Ceci montre que les doublets précédents peuvent être attribués à l'hydrogène atomique puisqu'après échange par le deutérium leur intensité diminue alors que l'intensité des signaux attribuables à D^0 augmente.

De chaque côté des raies du doublet de l'hydrogène atomique H^0 , on observe sur les zéolites NaNH_4Y , comme pour les silices-alumines ⁽⁵⁾, des raies satellites lorsque la température de traitement thermique est inférieure à 500°C . L'existence de ces raies satellites, dues au basculement du spin nucléaire de protons voisins accompagnant le basculement du spin électronique, prouve que sur ces échantillons H^0 est en interaction dipolaire avec ces protons.

A. ETUDE DU SIGNAL DE L'HYDROGENE ATOMIQUE

1 - Formes et largeurs des raies

Les spectres R.P.E. correspondent à la dérivée $d(\chi''H_1)/d(H-H_0)$ de la courbe d'absorption, χ'' étant la susceptibilité imaginaire ($\chi = \chi' - i\chi''$), H_1 l'amplitude du champ hyperfréquence, H et H_0 les valeurs du champ magnétique correspondant, respectivement, au point considéré et au centre de la raie. En désignant par $x = (H - H_0)$ l'abscisse et y l'ordonnée correspondante d'un point de la courbe dérivée, la transformée d'une raie de forme lorentzienne s'écrit ⁽⁷⁵⁾ :

$$x^2 = k'(x/y)^{1/2} - 3(\Delta p)^2$$

ce qui, en portant x^2 en fonction de $(x/y)^{1/2}$, est l'équation d'une droite d'ordonnée à l'origine $-3(\Delta p)^2$ où Δp est la demi-largeur de la raie évaluée en gauss et mesurée aux points d'inflexion du signal.

La transformée d'une raie de forme gaussienne conduit d'une manière analogue à une courbe logarithmique d'équation :

$$x^2 = k'' + 4(\Delta p)^2 \text{Log}(x/y)^{1/2}$$

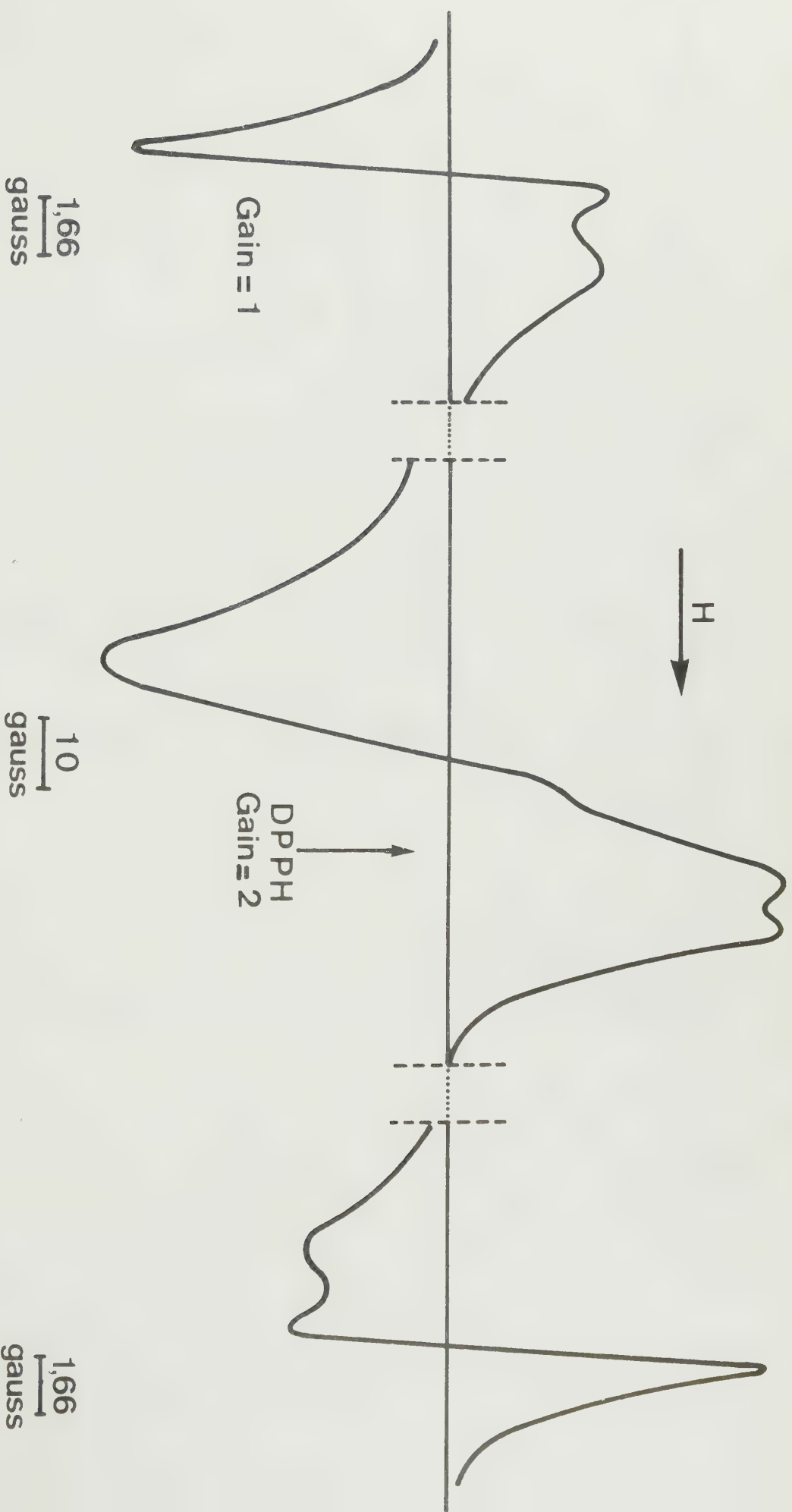


Figure 4 Spectre RPE, enregistré à 77° K, d'un échantillon de la zéolite $\text{Na}_{36,4} \text{H}_{19,6} \text{Y}$ calcinée à 400° C et irradiée sous vide à 77° K.

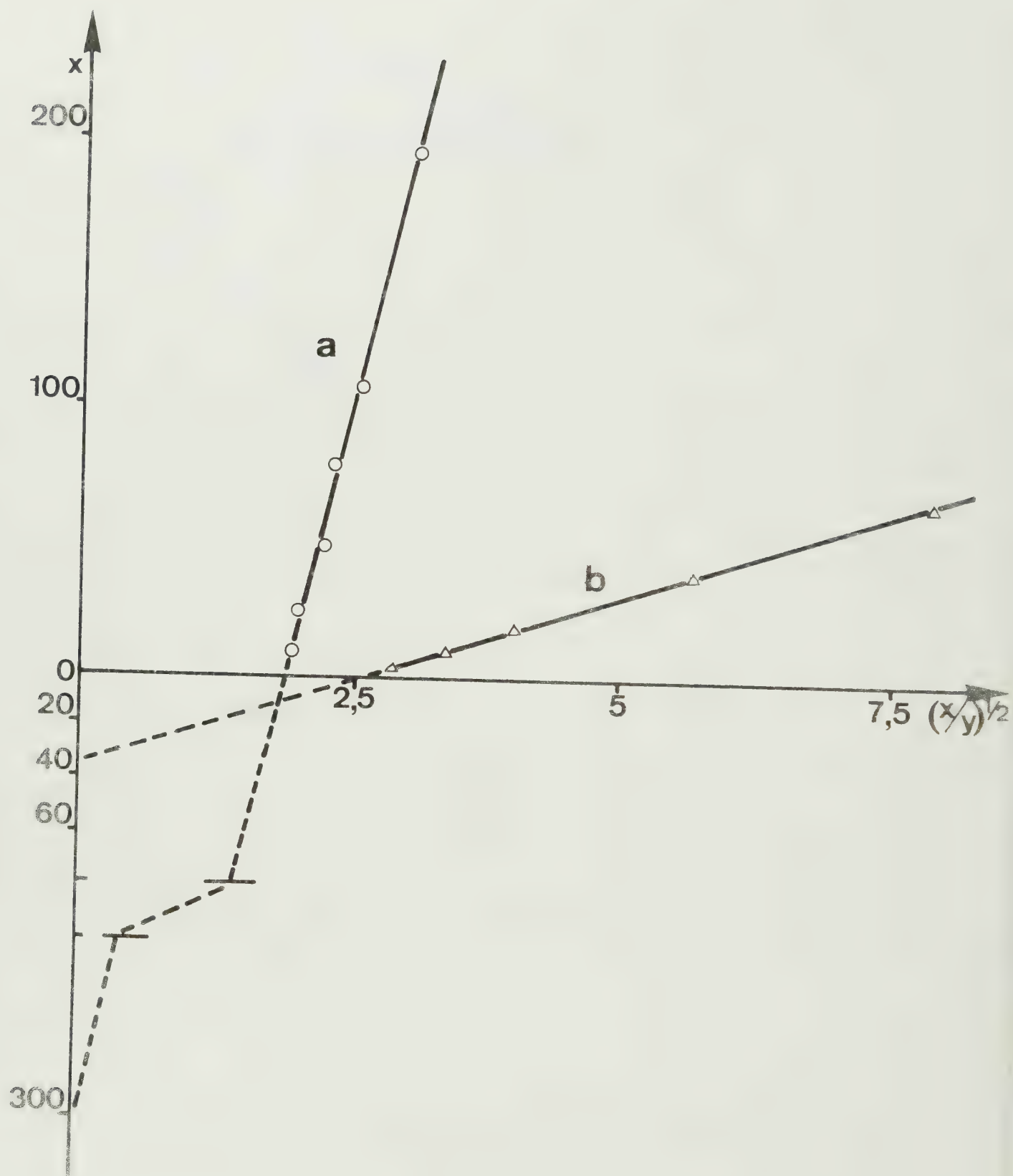


Figure 5 Courbes représentatives des variations de x^2 en fonction de $(x/y)^{1/2}$.

(a) - Echantillon traité sous vide à 150° C.

(b) - Echantillon traité sous vide à 600° C.

k' et k'' étant des constantes de dérivation.

Sur les zéolites traitées à des températures inférieures à 150°C ou supérieures à 500°C, les transformées $x^2 = f(x/y)^{1/2}$ sont des droites (fig. 5). Les raies R.P.E. sont donc de forme lorentzienne. Leurs largeurs sont respectivement égales à 3,15 Gs (température de traitement $T < 150^\circ\text{C}$) et 0,9 Gs ($T > 500^\circ\text{C}$).

Sur les solides traités sous vide entre 150 et 500°C, les signaux sont dissymétriques. Cette dissymétrie peut être attribuable à divers phénomènes : anisotropie du facteur spectroscopique g ou de la constante de couplage A ou présence d'au moins deux types de sites piégeants pour H° .

L'anisotropie de g semble peu probable car la première et la seconde raie des doublets sont symétriques par rapport au centre du spectre (fig. 4). De plus, les signaux ne sont pas modifiés lorsque nous utilisons une onde électromagnétique de fréquence 34.500 MHz au lieu de 9.460 MHz. Or, dans le cas d'une anisotropie de g , les largeurs des raies auraient dû être multipliées par un facteur de l'ordre de 4, égal au rapport des fréquences utilisées. Cependant, une anisotropie de A pourrait aussi être possible. S'il en était ainsi, la structure des raies ne devrait pas être modifiée lorsque l'échantillon est progressivement réchauffé au-dessus de 77°K, à la différence de ce qui est observé. En effet, sur la figure 6, nous avons représenté l'évolution du signal R.P.E. d'un échantillon $\text{Na}_{36,4}\text{H}_{19,6}\text{Y}$, traité préalablement à 400°C, irradié à 77°K et réchauffé entre - 150 et - 120°C. La dissymétrie du signal se modifie au cours du réchauffement, ce qui permet de conclure qu'elle ne doit pas résulter d'une anisotropie de A mais plutôt de l'existence d'au moins deux types distincts de sites piégeants.

Ces signaux doivent se composer d'au moins deux raies de largeurs bien distinctes, légèrement décentrées. Dans ce cas, les équations précédentes, relatives aux formes de raies, ne peuvent s'appliquer que si l'on travaille sur les ailes des signaux expérimentaux correspondant à la raie large de ces signaux (76).

Sur les zéolites calcinées entre 150 et 200°C, on a pu montrer ainsi que la raie large est de forme lorentzienne, sa largeur étant égale à 3,15 Gs, alors que sur les échantillons calcinés entre 200 et 500°C, cette raie, également lorentzienne, a pour largeur 3,6 Gs. A partir des signaux expérimentaux et des transformées linéaires des raies larges (3,15 ou 3,6 Gs), il est possible de construire, dans ces deux cas (fig. 7), l'autre raie composante des signaux respectifs. L'étude des transformées linéaires permet de conclure que cette raie qui est la même sur les zéolites calcinées entre 150 et 200°C d'une part et entre 200 et 500°C d'autre part, est lorentzienne, sa largeur étant égale à 1,25 Gs.

Il apparaît ainsi que, quelle que soit la température de traitement préalable des échantillons, les raies du doublet dû à H^0 sont de forme lorentzienne. Ceci indique que les interactions dipolaires entre les atomes d'hydrogène piégés sont faibles, car sinon les raies seraient de forme gaussienne. Il se pourrait aussi qu'il y ait une forte interaction d'échange entre atomes d'hydrogène. On a cependant constaté que les largeurs de raie ne varient pas lorsque le nombre d'espèces H^0 augmente par suite de doses croissantes d'irradiation (inférieure à 5,2 Mrad). Il est logique de penser que H^0 , caractérisé par l'une des quatre raies de largeurs respectives 3,15, 1,25, 3,6 ou 0,9 Gs, doit être piégé sur quatre types de sites piègeants distincts, chacun de ces types de site étant réparti uniformément dans le réseau de la zéolite.

2 - Calcul de A et g des raies d'hydrogène atomique

Comme nous venons de le voir, il semble qu'il existe quatre types d'hydrogène atomique piégé caractérisés par des raies de largeurs distinctes. Dans le but de préciser les paramètres R.P.E. de ces différentes raies, il est intéressant de calculer les valeurs des facteurs spectroscopiques g et de la constante de couplage hyperfin A à partir des mesures expérimentales.

L'hamiltonien de spin d'un atome placé dans un champ magnétique $\vec{H}$ est :

$$= g_J \beta \vec{J} \cdot \vec{H} + g_N \beta \vec{I} \cdot \vec{H} + \hat{c} \vec{J} \cdot \vec{I} \quad (I)$$

où J est le moment électronique total, I le moment magnétique nucléaire, g_J et g_N sont respectivement les facteurs spectroscopiques, électronique et nucléaire ($g_N = -\beta_N/\beta_I$), β le magnéton de Bohr et $\hat{c}$ le tenseur de couplage hyperfin total.

Pour un atome défini par l'état ($^2S_{1/2}$), la constante hyperfine est isotrope (comme H^0 ou D^0) et la solution de l'équation précédente est donnée par la formule de Breit et Rabi ⁽⁷⁷⁾ :

$$W_{I \pm 1/2} = - \Delta W / 2(2I+1) + g_N \beta H M \pm \left[\Delta W / 2 \right] \left(1 + 4Mx / (2I+1) + x^2 \right)^{1/2} \quad (II)$$

où $\Delta W = (1/2) (2I+1)A$ est l'énergie d'interaction hyperfine, M est le nombre quantique magnétique de $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ et $x = (g_J - g_I) \beta H / \Delta W$.

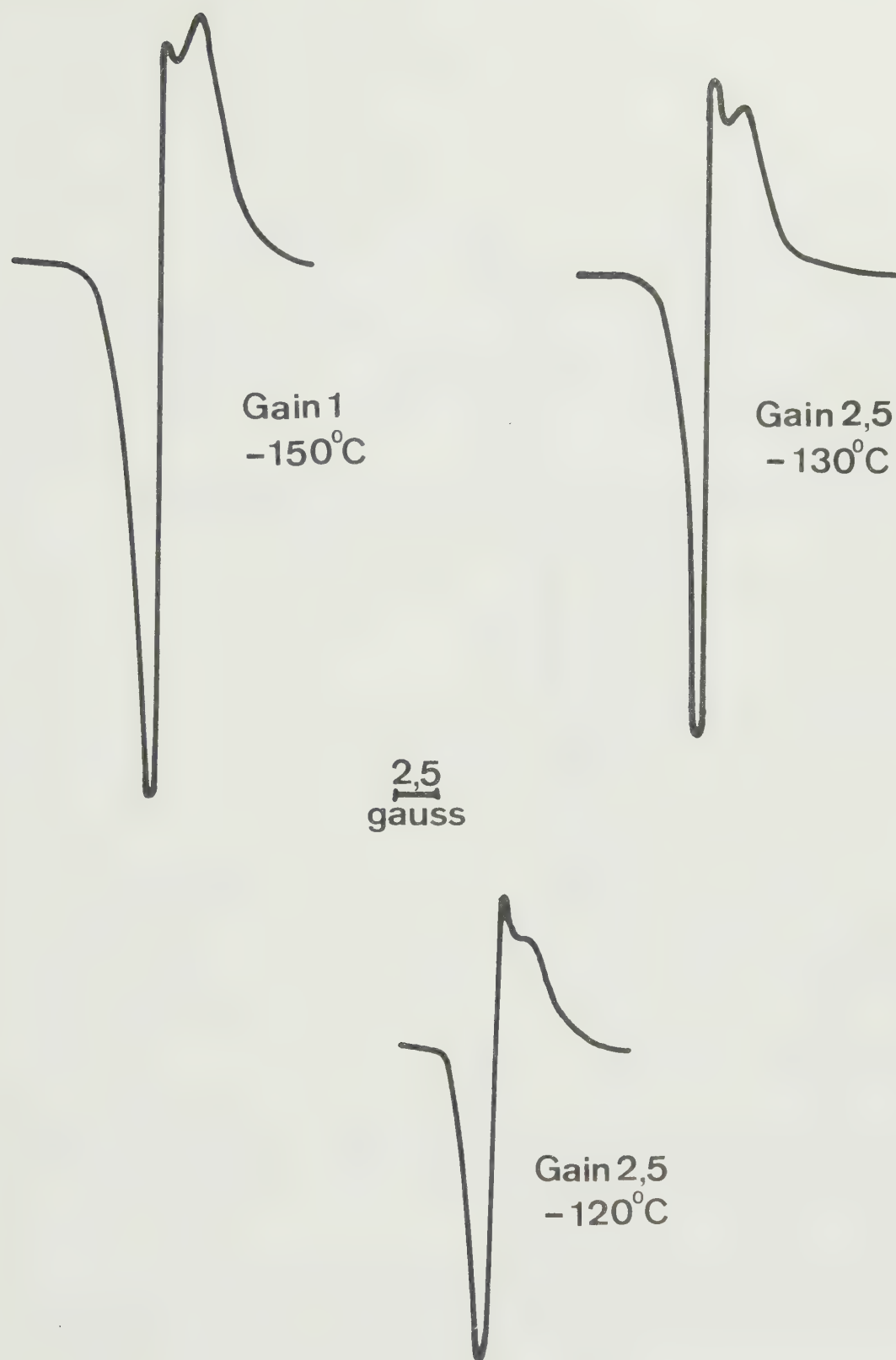


Figure 6 Evolution de la structure du signal de $H^\bullet$ en fonction de la température de réchauffement de l'échantillon (zéolite $Na_{36,4}H_{19,6}Y$ calcinée sous vide à 400° C et irradiée à 77° K.)

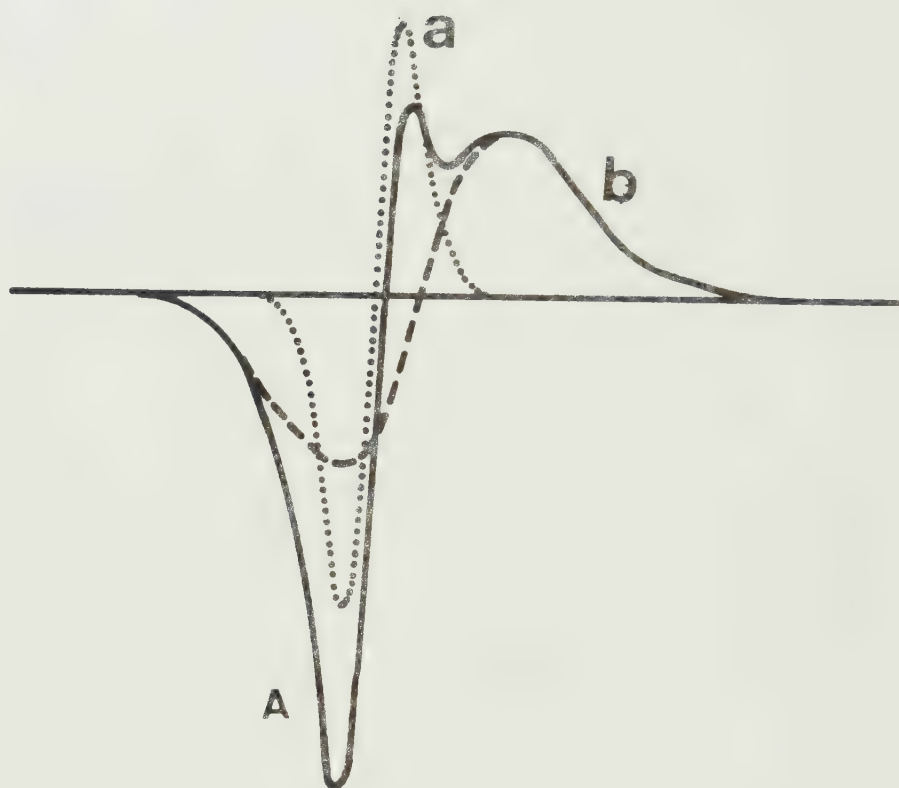


Figure 7 Construction des raies composantes à partir du signal expérimental.

- A - Signal expérimental.
- a - Raie de largeur 1,25 Gs.
- b - Raie de largeur 3,6 Gs.

A partir de l'équation (II), nous pouvons déduire les deux équations suivantes :

$$\nu_1 = A \left[(1/2)(1+x_1) + 1/2(1+x_1^2)^{1/2} + g_N \beta H_1 / hA \right] \quad (III)$$

$$\nu_2 = A \left[(1/2)(-1+x_2) + 1/2(1+x_2^2)^{1/2} + g_N \beta H_2 / hA \right] \quad (IV)$$

où ν_1 , ν_2 sont les fréquences de résonance correspondant aux champs magnétiques H_1 et H_2 . Les équations (III) et (IV) sont deux équations à deux inconnues : g_I et A . Connaissant ν_1 et ν_2 , H_1 et H_2 , il est possible de calculer les valeurs de A et g . La technique de mesure de ν_1 et ν_2 , H_1 et H_2 a été décrite précédemment.

Nous avons reporté dans le tableau 3 les valeurs de A et g calculées pour les différentes raies d'hydrogène atomique observées.

TABEAU III

Variations de $(2\Delta p)$, A et g en fonction de la température de traitement préalable des solides.

Température de traitement (°C)	$2(\Delta p)$ Gs	$A \pm 0,3$ Gs	g $\pm 0,00005$
$T < 150$	3,15	499,4	2,0024
$150 < T < 200$	3,15	499,4	2,0024
	1,25	501,8	2,0025
$200 < T < 500$	1,25	501,8	2,0025
	3,6	499,8	2,0025
$T > 500$	0,9	$\approx 504,0$	$\approx 2,0025$

Nous remarquons dans tous les cas que les valeurs de A obtenues sont inférieures à la valeur théorique de l'hydrogène atomique libre (506,8 Gs) et que les valeurs de g sont très légèrement supérieures à celle de l'électron libre ($g_e = 2,0023$).

De plus, nous avons constaté que ces valeurs ne dépendent pas de la dose d'irradiation et du taux d'échange de la zéolite par les protons. Dans le cas de la raie de largeur 3,6 Gs, les paramètres ν_1 , ν_2 , H_1 et H_2 ont été déterminés à partir de ceux obtenus sur la raie de largeur 1,25 Gs prise comme

référence. Les signaux obtenus sur les solides calcinés au-dessus de 500°C sont trop faibles pour permettre une détermination très précise de A et de g.

B. ETUDE DE LA SATURATION DES RAIES DE H^O EN FONCTION DU CHAMP HYPERFREQUENCE

L'étude du phénomène de saturation des signaux R.P.E. est intéressante car elle permet de préciser le type de saturation, donc la nature des interactions entre les spins. On peut également en déduire les valeurs approchées de T_1 et T_2 , temps de relaxation spin-réseau et spin-spin, et étudier les phénomènes de levée de saturation par l'oxygène. On peut donc obtenir certains renseignements sur l'environnement des sites piégeants.

1 - Principe de la saturation

Portis ⁽⁷⁸⁾ a montré qu'il y a deux types de saturation, homogène et hétérogène, des raies du signal R.P.E. comme nous l'avons déjà signalé.

On démontre, qu'au centre de la raie et pour un signal de forme lorentzienne, la susceptibilité d'absorption χ'' s'exprime par la relation ⁽⁷⁸⁾ :

$$\chi'' = (1/2)\chi_0 \omega_0 T_2 \cdot 1/(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2) \quad (\text{saturation homogène})$$

$$\chi'' = (1/2)\chi_0 \omega_0 h(\omega - \omega_0) \cdot 1/(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2} \quad (\text{saturation hétérogène})$$

où χ_0 est la susceptibilité de la substance ($\chi_0 = \chi' - i\chi''$) et $h(\omega - \omega_0)$ est la fonction, normée à l'unité, représentative de la raie hétérogène donnant la répartition des spins individuels de la raie enveloppe.

Les spectromètres R.P.E. fournissent des signaux d'intensité V_R proportionnelle à $\chi'' H_1$, de sorte que l'on peut écrire :

$$V_R \propto \frac{H_1}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)} \quad \text{dans le cas d'une saturation homogène}$$

et

$$V_R \propto \frac{H_1}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}} \quad \text{dans celui d'une saturation hétérogène}$$

Le paramètre $s = \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ est appelé "paramètre de saturation". Si $s \ll 1$, l'amplitude des signaux est dans les deux cas proportionnelle à H_1 .

Si $s \gg 1$, il faut distinguer les deux cas, quand H_1 augmente :

- Saturation homogène : V_R est proportionnelle à $1/H_1$ donc tend vers zéro quand H_1 augmente.

- Saturation hétérogène : V_R tend vers un palier.

En appelant $H_{1/2}$ la valeur de l'amplitude H_1 du champ hyperfréquence telle que l'intensité du signal soit la moitié de celle du même signal non saturé, les équations précédentes seront de la forme :

$$V_R \propto \frac{x}{1 + x^2} \quad \text{saturation homogène}$$

$$V_R \propto \frac{\sqrt{3}x}{(1 + 3x^2)^{1/2}} \quad \text{saturation hétérogène}$$

avec $x = H_1/H_{1/2}$, $\gamma H_{1/2}^2 T_1 T_2 = 1$ (saturation homogène) et $\gamma^2 H_{1/2}^2 T_1 T_2 = 3$ (saturation hétérogène).

Les courbes a et b de la figure 8, relatives aux variations de V_R en fonction de $H_1/H_{1/2}$, représentent respectivement les courbes théoriques des saturations homogène et hétérogène du signal.

2 - Détermination expérimentale du type de saturation

Après intégration des signaux dérivés, on détermine les variations de la hauteur V_R , prise au centre de la raie intégrée, en fonction de $H_1/H_{1/2}$. De la comparaison de la courbe expérimentale normalisée, ainsi obtenue, avec les courbes théoriques, homogène et hétérogène, on peut déduire le type de saturation.

Les courbes c, d, e et f de la figure 8 représentent les variations de l'intensité des raies intégrées de l'hydrogène atomique en fonction de $H_1/H_{1/2}$. La comparaison entre ces courbes expérimentales et les courbes théoriques a et b de la figure 8 montre que la saturation est essentiellement homogène pour les trois raies de largeurs respectives 3,15, 1,25 et 0,9 Gs. Par contre, la saturation de la raie de largeur 3,6 Gs est essentiellement de type hétérogène.

Effectivement, nous constatons (Tableau 4) que la valeur du facteur $a = T_2^*/T_2$ (T_2 et T_2^* étant respectivement les temps de relaxation spin-spin réel et apparent de la raie de H^0) est très inférieure à l'unité pour la raie de largeur 3,6 Gs, alors qu'elle est plus proche de l'unité pour les autres raies (Par définition, une raie totalement homogène a un facteur a égal à l'unité) (79).

TABLEAU IV

Variations des largeurs de raies en fonction
du champ hyperfréquence

Température de traitement °C	$2\Delta p$ (Gs) 7 % de H_1	$2\Delta p$ (Gs) 100 % de H_1	$\frac{2\Delta p(100\%H_1)}{2\Delta p(7\%H_1)}$	$a = T_2^*/T_2$
150	3,15	3,8	1,2	0,5
400	1,25	2,6	2,1	0,3
400	3,6	4,1	1,1	0,06
600	0,9	1,8	2,0	0,5

Nous remarquons, d'autre part, (Tableau 4) que les largeurs des raies doivent croître quand on augmente l'amplitude du champ hyperfréquence. Théoriquement ⁽⁸⁰⁾, une raie qui se sature d'une façon homogène devrait s'élargir selon une loi en $(\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}$, c'est à dire dans notre cas dans un rapport 14, alors que la raie totalement hétérogène ne devrait pas s'élargir. Or, les deux raies de largeurs 1,25 et 0,9 Gs s'élargissent plus que celles à 3,15 et 3,6 Gs donc tendent à être plus homogènes. Remarquons que la raie de largeur 3,15 Gs, bien que se saturant d'une manière homogène, ne s'élargit que faiblement.

Ces résultats (type de saturation, valeurs de a , élargissement des raies) semblent indiquer que les largeurs respectives de 3,15, 1,25 et 0,9 Gs sont dues à des causes internes au système de spins (interaction dipolaire entre spins identiques, interaction spin-réseau, etc), plutôt qu'à des interactions entre l'hydrogène atomique et son environnement. Cependant, nous avons observé l'existence de raies satellites (interaction avec les protons des groupements OH) pour les raies de largeurs 3,15 et 1,25 Gs, c'est-à-dire que l'environnement de l'hydrogène atomique est alors protonique et intervient aussi. Ceci est en accord avec d'autres résultats d'ENDOR sur H^0 relatif à la raie de largeur 1,25 Gs. Les auteurs ⁽⁸¹⁾ ont postulé que H^0 devait être localisé au centre de la cage sodalite et en interaction avec quatre protons distincts localisés à 3,91, 4,20, 5,62 et 6,72 Å de H^0 . L'hétérogénéité de la raie de largeur 3,6 Gs pourrait être due à la présence dans le solide soit de noyaux à spins non nuls (Na : $I=3/2$, par exemple) soit de plusieurs sites piégeants, très semblables, conduisant à des raies individuelles de H^0 et on n'observerait que la raie enveloppe de largeur 3,6 Gs.

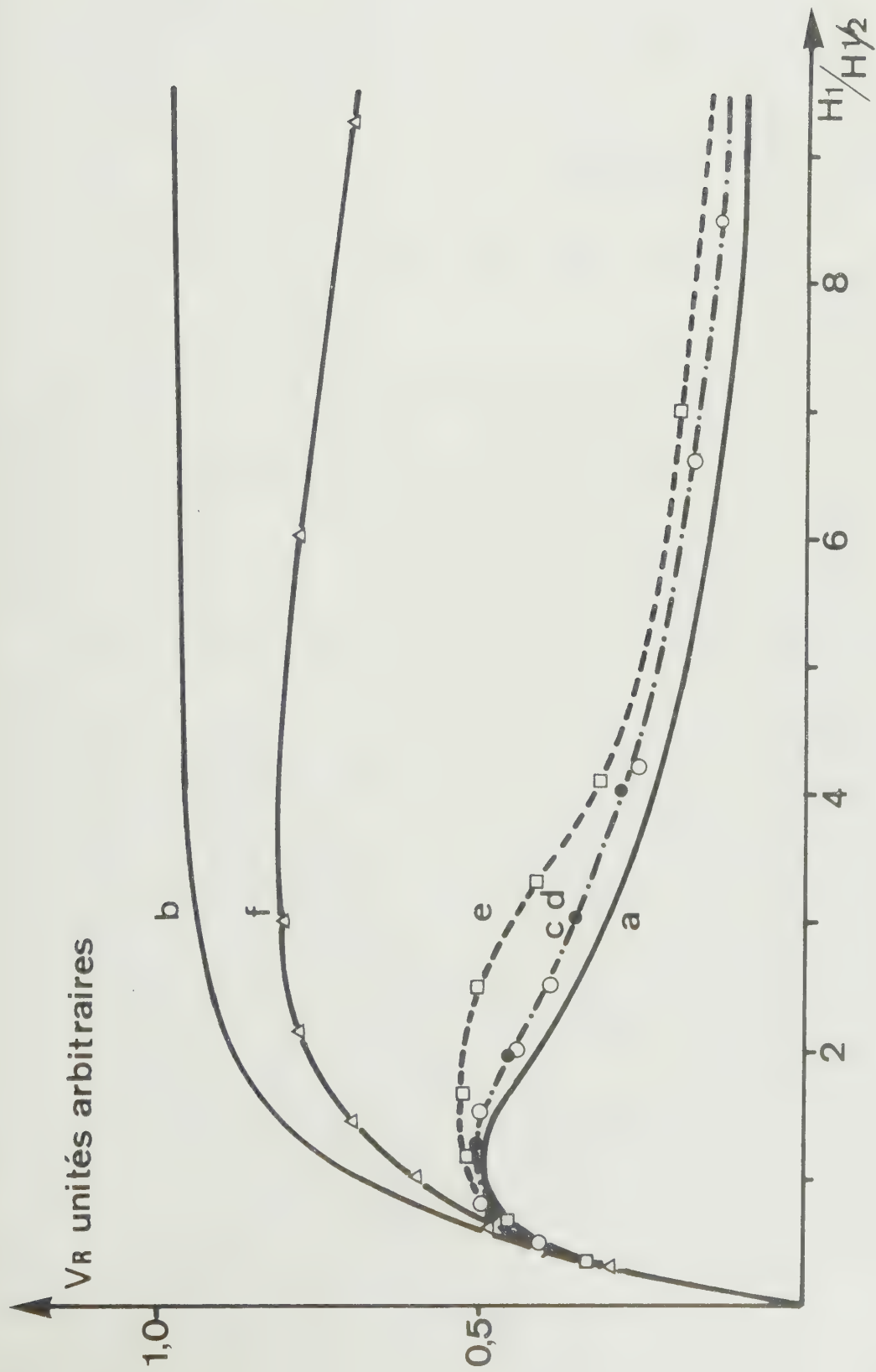


Figure 8 Courbes de saturation en fonction du champ hyperfréquence sur zéolite.

- a - courbe théorique de saturation homogène
- b - courbe théorique de saturation hétérogène
- c - échantillon traité à 150° C (.)
- d - " " 600° C (o)
- e - " " 400° C (raie de largeur 1,25 Gs) (□)
- f - " " (raie de largeur 3,6 Gs) (△)

3 - Calcul des temps de relaxation T_1 et T_2

Pour calculer les temps de relaxation, nous avons utilisé la méthode de Castner ⁽⁷⁹⁾ dans laquelle on considère qu'un signal de 1/2 largeur à mi-hauteur égale à $1/T_2^*$ est l'enveloppe de raies individuelles homogènes de 1/2 largeur de raie à mi-hauteur égale à $1/T_2$, par définition. Le calcul de T_2 se fait à partir de $a = T_2^*/T_2$ où T_2^* est donné par la relation $T_2^* = 2/(\sqrt{3}\gamma(\Delta p))$ et le facteur a est mesuré en utilisant l'abaque donné par Castner. A partir de la valeur de T_2 , on déduit celle de T_1 en prenant $\gamma^2 H_{1/2}^2 T_1 T_2 = 1$ (saturation homogène) ou 3 (saturation hétérogène).

TABLEAU V

Variations des temps de relaxation en fonction de la température de traitement préalable des solides.

Température de traitement °C	(2 p) Gs	a	T_2^* (10^{-8} s)	T_2 (10^{-8} s)	$T_1 T_2$ (10^{-12} s)	T_1 (10^{-4} s)
150	3,15	0,5	2,1	4,2	35	8,3
400	1,25	0,3	5,3	17,7	17	1,0
400	3,6	0,06	1,8	30,0	80	2,7
600	0,9	0,5	7,7	15,4	35	2,3

Nous avons rassemblé dans le tableau 5 les valeurs de T_1 et T_2 des raies d'hydrogène atomique piégé sur les zéolites calcinées entre 25 et 600°C. Ces résultats montrent, d'une part, que les raies individuelles de la raie enveloppe de largeur 3,6 Gs se saturent plus facilement que celles des autres raies puisque les valeurs de $T_1 T_2$ sont alors supérieures à celles mesurées sur les autres raies, d'autre part, que les temps de relaxation T_1 sont plus longs que ceux obtenus sur les radicaux libres (10^{-8} sec.), ce qui indique que les relaxations entre les spins de H^0 et le réseau de la zéolite sont difficiles, donc les interactions H^0 -réseau faibles.

4 - Influence de l'oxygène sur la saturation

Plusieurs travaux ^(5, 63, 64) ont permis de mettre en évidence, suivant la pression d'oxygène introduite, quatre effets possibles : diminution

de T_1 (levée de saturation), élargissement de la raie de H^O (interaction dipolaire), formation d'une liaison de covalence lâche entre l'oxygène et H^O (disparition réversible du signal) et enfin réaction entre l'oxygène et H^O (disparition irréversible du signal). Sur nos échantillons, la réaction entre H^O et O_2 n'a jamais pu être mise en évidence.

Pour de faibles pressions d'oxygène, la levée de saturation est très importante pour les raies de H^O correspondant à la zéolite calcinée à des températures inférieures à $500^\circ C$ alors qu'elle est nettement plus faible pour celles correspondant à des échantillons traités à des températures supérieures. Dans ce cas, les atomes d'hydrogène doivent être stabilisés sur des sites piégeants, difficilement accessibles à l'oxygène.

Ces levées de saturation correspondent à une diminution importante de la valeur de T_1 . Pour une même pression d'oxygène, les valeurs de T_1 diminuent dans des rapports respectifs de 1000, 300 et 125 pour les raies de largeur 3,6, 1,25 et 3,15 Gs.

De plus, nous avons constaté que cette levée de saturation est plus faible mais non négligeable après désorption de l'oxygène introduit. En effet, les courbes obtenues, après désorption, ne sont pas confondues avec les courbes initiales relatives aux échantillons traités sous vide (Fig. 9 et 10). Nous verrons au chapitre IV que l'introduction d'oxygène après l'irradiation conduit à la formation de radicaux stables de l'oxygène par adsorption sur les centres V du solide. De tels radicaux lèvent la saturation des signaux de H^O sans se lier à lui. Les atomes d'hydrogène seraient donc proches de ces radicaux et, par conséquent, stabilisés près des défauts paramagnétiques sur lesquels l'oxygène s'adsorbe pour former les radicaux de l'oxygène.

Lorsque l'oxygène a été désorbé, nous constatons que le rapport $(T_1 T_2)$ sous vide / $(T_1 T_2)$ désorbé est 2 à 4 fois plus grand pour la raie de largeur 3,6 Gs que pour celle de largeur 1,25 Gs. Il en résulte donc que les atomes d'hydrogène, correspondant à la raie de largeur 3,6 Gs, sont soit plus légèrement plus proches des radicaux d'oxygène que les autres H^O , soit entourés d'un plus grand nombre de centres V.

Quand on augmente la pression d'oxygène ($p > 0,1$ torr), nous avons remarqué, (fig. 9 et 10) sur un échantillon $Na_{36,4}H_{19,6}Y$ calciné à $400^\circ C$ sous vide, en se plaçant hors de la saturation ($H_1 = 2\% H_{1 \text{ max.}}$), que l'intensité du signal diminue sans élargissement (courbes b et c, fig. 9 et 10). On peut penser qu'il y a eu soit réaction de l'oxygène avec les atomes d'hydrogène et diminution irréversible du signal, soit formation d'une liaison de covalence

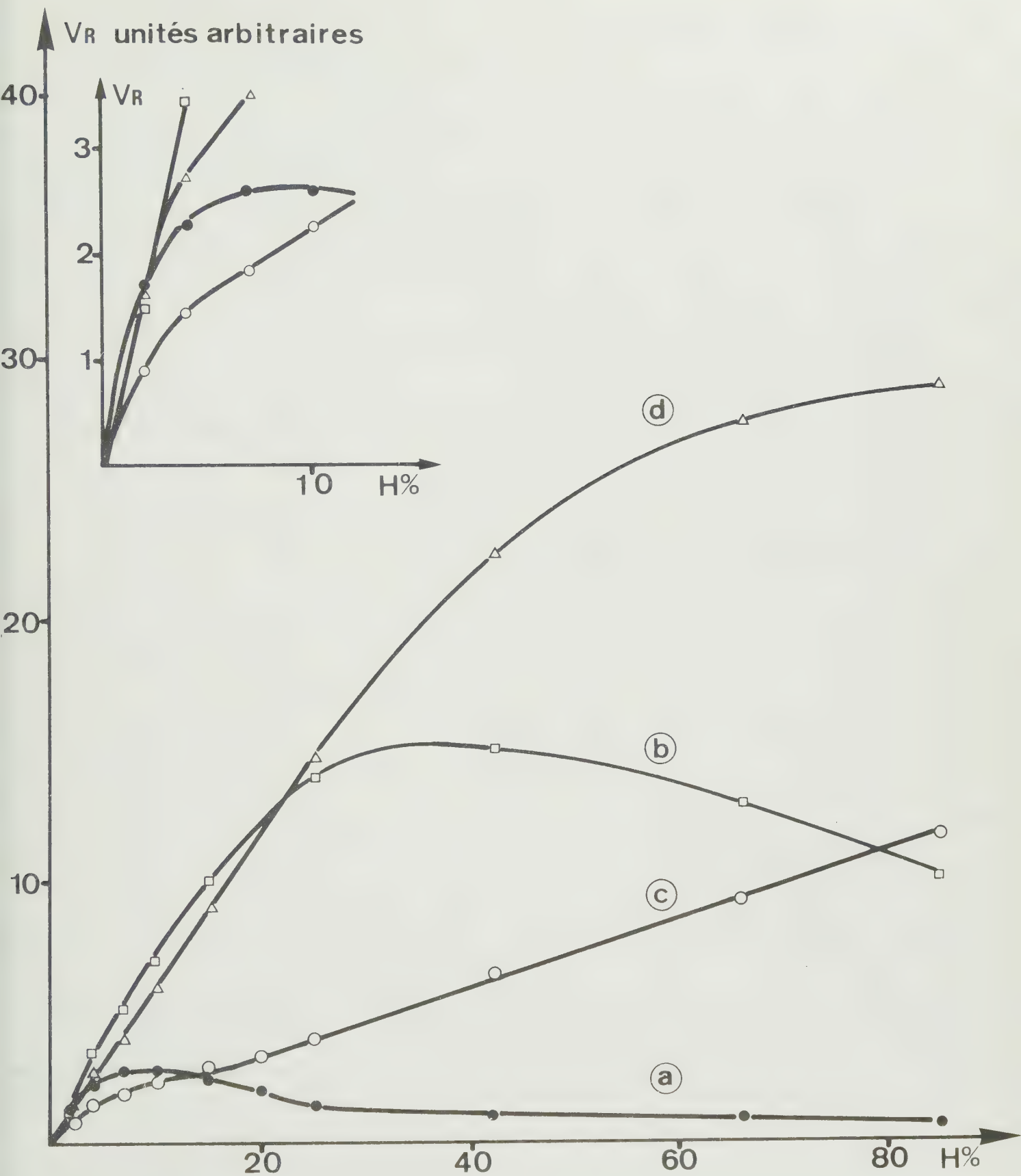


Figure 9 Levée de saturation par l'oxygène dans le cas de la raie de largeur 1,25 Gs ($\text{Na}_{36,4} \text{H}_{19,6} \text{Y}$).
 (a) Echantillon sous vide.
 (b) en présence de 0,1 torr d'oxygène.
 (c) en présence de 1 torr d'oxygène.

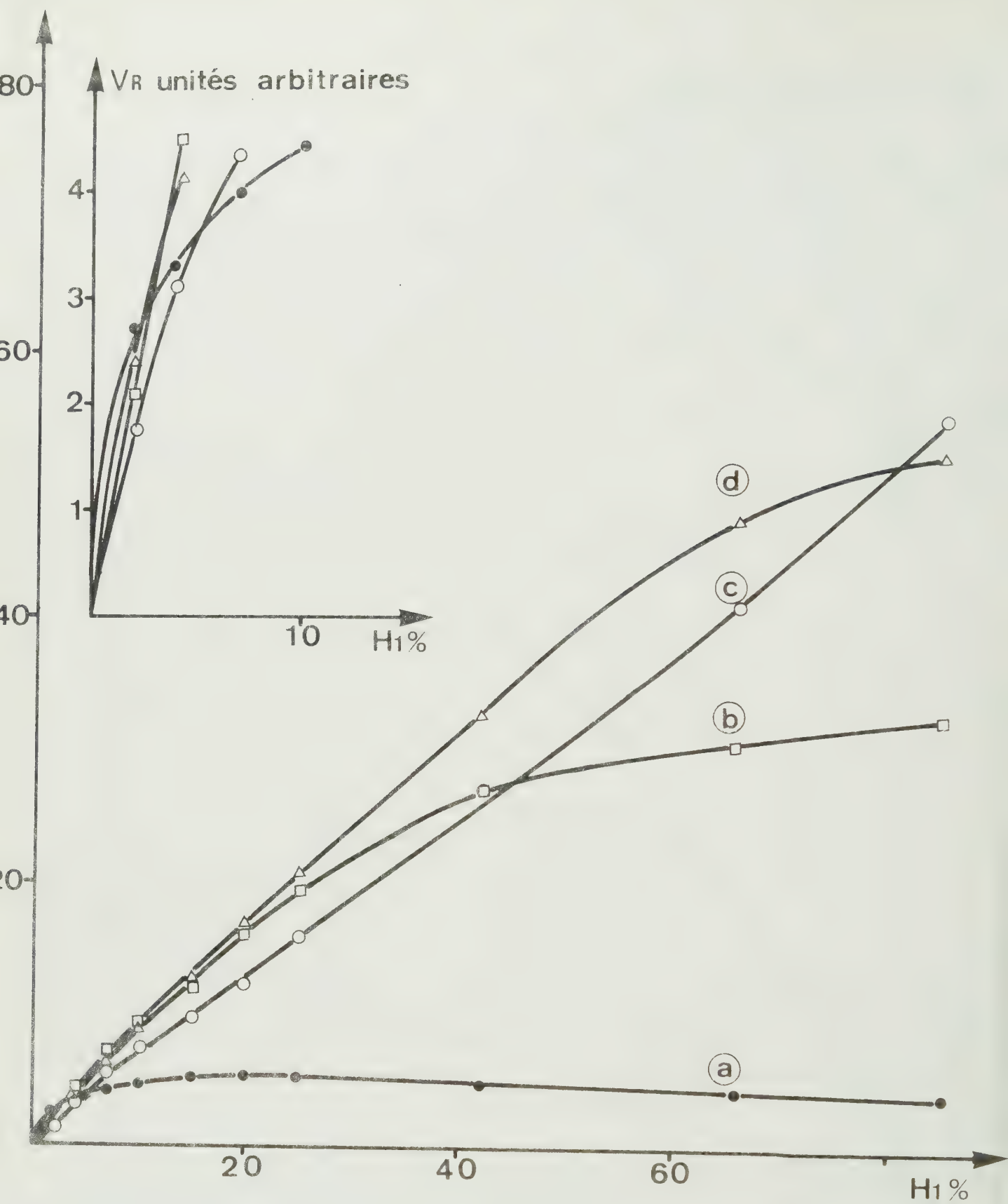


Figure 10 Levée de saturation par l'oxygène dans le cas de la raie de largeur 3,6 Gs ($Na_{30,4} H_{19,6} Y$)
 (a) - Echantillon sous vide
 (b) - en présence de 0,1 torr d'oxygène
 (c) - en présence de 1 torr d'oxygène
 (d) - après désorption de l'oxygène

lâche entre H° et l'oxygène et diminution réversible du signal. Par redésorption de l'oxygène, l'intensité du signal reprend approximativement sa valeur initiale, ce qui montre qu'il y a eu une liaison de covalence lâche entre H° et l'oxygène adsorbé.

Quand on augmente encore la pression d'oxygène ($1 < p < 100$ torr), l'intensité des deux raies (1,25 et 3,6 Gs) décroît tandis que leurs largeurs croissent. La redésorption de l'oxygène est alors difficile et longue à 77°K.

Des radicaux d'oxygène ont été observés en nombre égal à celui des centres V initiaux mais aucun radical de type $\text{HO}_2^\cdot$ n'a été détecté.

Il semble donc qu'il n'y ait pas de réaction entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène, c'est-à-dire que ces atomes d'hydrogène ne sont pas accessibles à l'oxygène alors que les centres V le sont. La levée de saturation de H° par les radicaux oxygène et l'oxygène moléculaire, la liaison de covalence lâche $\text{H}^\circ\text{-O}_2$ et l'élargissement dipolaire par O_2 sous forte pression montrent que tout en étant inaccessibles, les atomes d'hydrogène sont assez proches de l'oxygène ($d \approx 5 \text{ \AA}$) ⁽⁶³⁾. On a pu observer aussi que les atomes d'hydrogène correspondant à la raie de largeur 3,6 Gs sont un peu plus accessibles à l'oxygène que ceux correspondant à la raie de largeur 1,25 Gs.

En résumé, on peut représenter l'action de l'oxygène de la façon suivante : au début de l'introduction d'oxygène, les molécules s'adsorbent préférentiellement sur les centres V et les radicaux formés facilitent la relaxation des atomes d'hydrogène (diminution de T_1). L'excès d'oxygène se physisorbe sur la zéolite et se lie avec une partie des H° par l'intermédiaire d'une liaison de covalence lâche (adsorption réversible) puis élargit les signaux de l'hydrogène atomique. Il est apparu que les H° correspondant à la raie large (3,6 Gs) sont très légèrement plus accessibles que ceux correspondant à la raie fine. Notons cependant que pour faire des mesures comparatives, nous avons opéré sur un échantillon présentant des hauteurs de raie fine et large comparables, c'est-à-dire que, comme leurs largeurs sont différentes, les quantités d'hydrogène atomique correspondant respectivement à chacune des deux raies sont dans un rapport de 10 à 1. En d'autres termes, la différence observée quant à l'action de l'oxygène sur les deux raies est faible.

On peut dire que les atomes d'hydrogène sont situés à une distance de l'ordre de $5 \text{ \AA}$ des centres V qui, on le verra plus loin, font partie des parois de la supercage. La formation de liaison de covalence lâche entre l'hydrogène atomique et l'oxygène physisorbé suivie de l'élargissement des signaux, nous ont conduit à penser qu'à 77°K l'oxygène n'entre pas dans les cages sodalites et les prismes hexagonaux. On peut imaginer que les H° sont alors stabi-

lisés dans les cages sodalites ou même dans les prismes hexagonaux. Des mesures d'ENDOR ⁽⁸¹⁾ effectués sur H^0 (1,25 Gs) avaient permis de définir l'environnement de ces H^0 et avaient été interprétées en admettant que l'hydrogène atomique est en mouvement à l'intérieur de la cage sodalite avec le centre de cette cage comme position moyenne. Il ne nous est pas possible de préciser ou d'infirmer le modèle proposé à partir des seules données de R.P.E. puisqu'en tenant compte de la théorie d'Adrian, les valeurs des paramètres g et A des deux raies devraient correspondre à des cages de rayon moyen de l'ordre de 3 à 4 Å.

En considérant la très légère différence d'accessibilité des deux types d'hydrogène atomique et l'évolution de leurs intensités en fonction du taux d'échange en ions sodium, il semblerait logique de localiser les H^0 correspondant à la raie de largeur 1,25 Gs dans les prismes hexagonaux et ceux correspondant à la raie de largeur 3,6 Gs dans les cages sodalites. Il est possible aussi que les sites soient effectivement les cages sodalites dans les deux cas mais la raie de largeur 3,6 Gs correspondrait aux cages qui contiendraient des ions sodium.

C. QUANTITE D'HYDROGENE ATOMIQUE PIEGE SUR LES ECHANTILLONS DES ZEOLITES $NaNH_4Y$ ET NaY

1 - Influence de la température de calcination

Pour éviter la saturation des signaux R.P.E., nous avons dû effectuer, à faible puissance, les mesures quantitatives de l'hydrogène atomique piégé, la puissance hyperfréquence utilisée étant prise égale à 0,5 % de la puissance maximale disponible.

Les variations de H^0 piégé en fonction de la température de traitement thermique de la zéolite $NaNH_4Y$ sont représentées dans le tableau 6 et sur la courbe a de la figure 11.

Pour une zéolite $NaNH_4Y$, on constate (courbes a, b et c de la fig. 11) que la concentration de H^0 croît d'abord lorsque la température de traitement thermique augmente, un maximum étant atteint pour une température de calcination du solide de 150°C environ. Après une décroissance dans un intervalle limité de température (150-200°C), la quantité de H^0 reste quasi constante lorsque la température de traitement croît entre 200 et 450°C. Pour des températures de calcination supérieures, la concentration de H^0 diminue brusquement entre 450 et 500°C puis diminue faiblement au-delà de 500°C.

Pour une zéolite initiale NaY non échangée, la quantité d'hydrogène

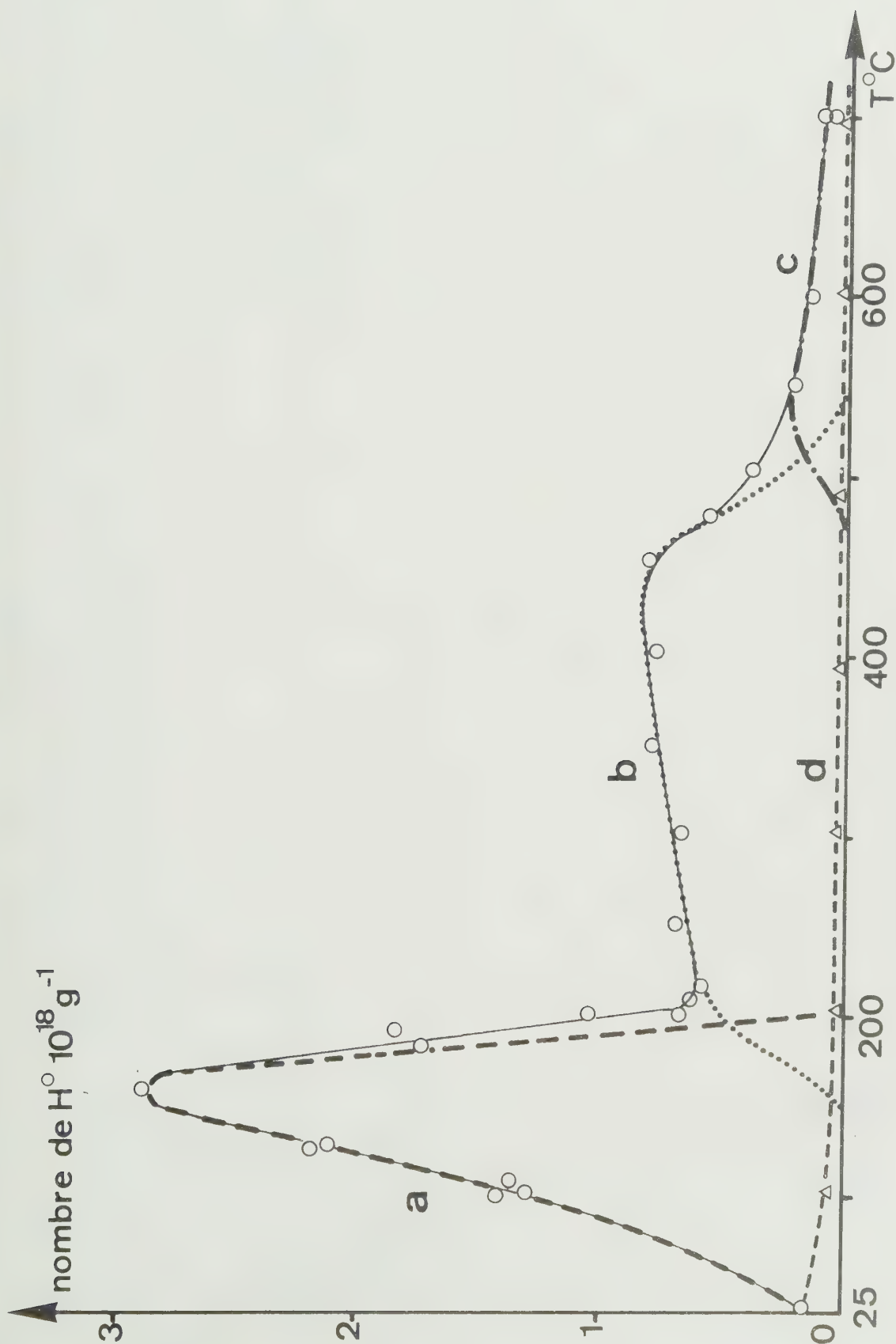


Figure 11 Variation de la quantité de H^+ dosée en fonction de la température de calcination sous vide

(a) - H^+ associé à la raie de largeur	3,15 Gs	($Na_6(NH_4)_{50} Y$)
(b) - H^+	1,25 et 3,6 Gs	" "
(c) - H^+	0,9 Gs	" "
(d) - Zéolite initiale $Na_{56} Y$		

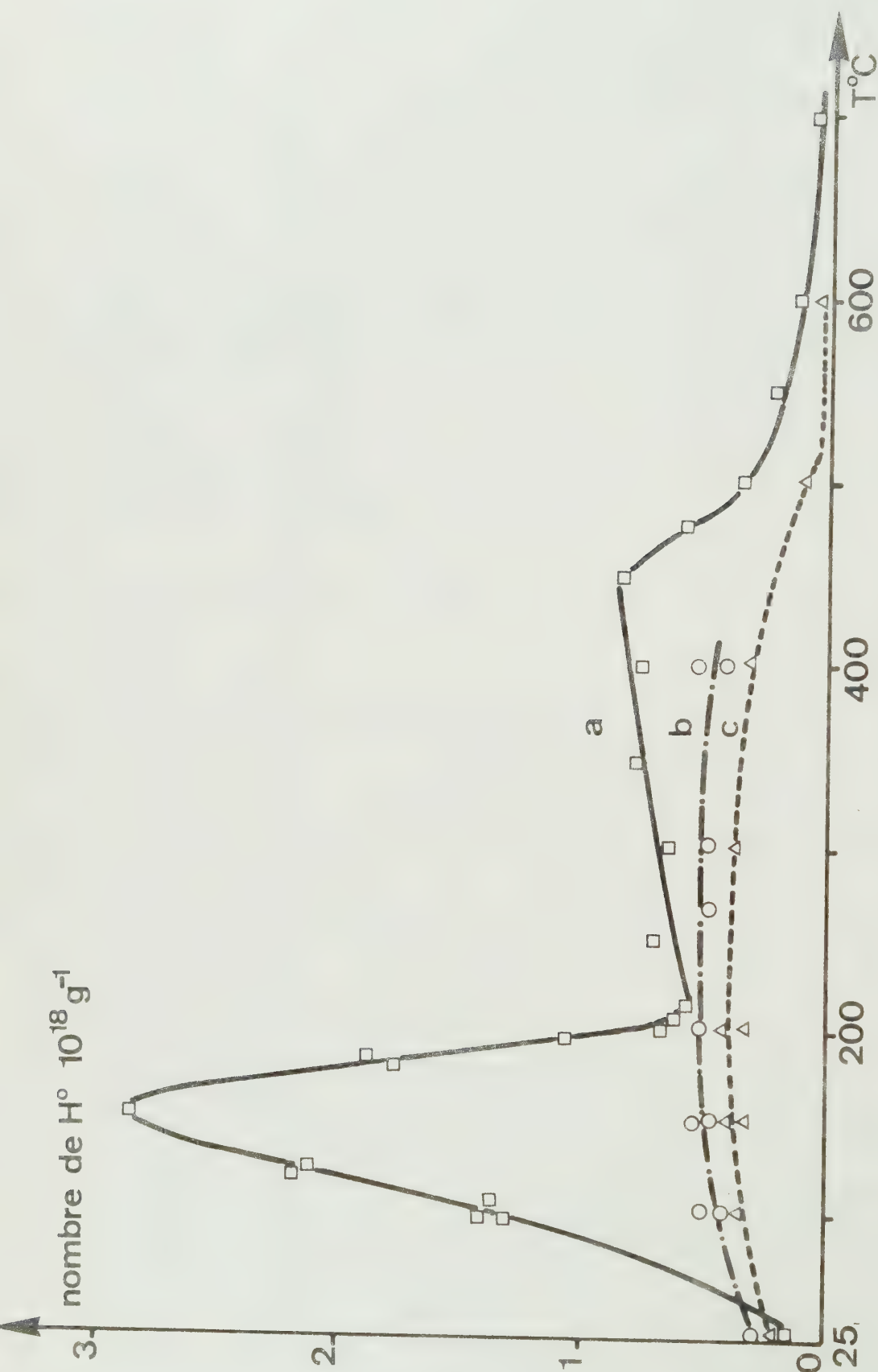


Figure 12 Variation de la quantité d' H^+ dosée en fonction de la température de calcination sous vide.

(a) - Zéolite $Na_6(NH_4)_{50}Y$.
 (b) - Même échantillon chauffé à $400^{\circ}C$ puis réhydraté à $25^{\circ}C$.
 (c) - Même échantillon chauffé à $600^{\circ}C$ puis réhydraté à $25^{\circ}C$.

TABLEAU VI

Résultats relatifs à l'hydrogène atomique piégé sur zéolites
ayant subi différents traitements avant l'irradiation

Températures de traitement de l'échantillon T°C	Mesures sous vide		Solide calciné à 400°C et réammonié à 25°C		Solide calciné à 400°C et réhydraté à 25°C	
	Largeur de la raie (Gs)	Nombre de H ⁰ (10 ¹⁷ g ⁻¹)	Largeur de la raie (Gs)	Nombre de H ⁰ (10 ¹⁷ g ⁻¹)	Largeur de la raie (Gs)	Nombre de H ⁰ (10 ¹⁷ g ⁻¹)
25	3,15	1,4	3,15	0,4	1,5-3,6	3,0
100	3,15	13,0	3,15	9,8	1,4-3,6	4,4
150	3,15	29,0	3,15	28,8	1,4-3,6	5,2
195	1,3-3,15	10,6	1,3-3,0	9,4	-	-
200	1,2-3,6	6,8	1,2-3,6	7,0	1,3-3,6	7,8
250	1,25-3,6	7,0	-	-	1,3-3,6	3,8
300	1,2-3,6	6,8	1,25-3,6	7,8	1,3-3,6	4,4
350	1,25-3,6	8,0	-	-	-	-
400	1,25-3,6	7,8	1,25-3,6	8,4	1,2-3,6	4,6
450	1,2-3,6	8,2	-	-	-	-
500	1,0	3,4	-	-	-	-
550	0,9	2,4	-	-	-	-
600	0,9	1,8	-	-	-	-
700	0,9	0,2	-	-	-	-

atomique piégé est nettement plus faible, quelles que soient les températures de calcination (courbe d, fig. 11).

2 - Influence de l'adsorption de NH_3 et H_2O sur la quantité de H^0 piégé

Les quantités de H^0 piégé dépendent, comme nous venons de le voir, de la température de traitement thermique. Nous avons montré ⁽³⁷⁾ que les seuls produits libérés au cours de la calcination de ces solides sont NH_3 et H_2O en accord avec d'autres résultats ^(38, 39). Un traitement thermique, sous vide à 400°C, élimine tous les ions NH_4^+ et, une calcination à 600°C, la plus grande partie des groupes hydroxyles.

Nous avons donc étudié l'influence d'une réhydratation ou d'une réammoniation sur la quantité de H^0 piégé sur les zéolites calcinées à différentes températures.

En particulier, l'intensité du signal de l'hydrogène atomique observé, après irradiation à 77°K d'un solide calciné à 150°C, réhydraté ou réammonié puis traité sous vide à la température ambiante est très faible. Cependant, la quantité de H^0 piégé sur le même échantillon irradié, après avoir été calciné une nouvelle fois à 150°C, est identique à celle mesurée sur le solide témoin. Ce résultat montre que l'augmentation de la concentration de H^0 entre 25 et 150°C peut être due au départ de H_2O ou NH_3 adsorbés physiquement sur le solide après la réhydratation ou la réammoniation. Notons de plus, que le signal central obtenu sur l'échantillon précédent, réammonié et non recalciné, a été attribué dans le chapitre IV au radical $\text{NH}_2^\cdot$ dont la présence semble liée à celle de NH_3 physisorbée car ce signal n'est pas obtenu sur l'échantillon traité à nouveau à 150°C.

Des échantillons calcinés à 400 et 600°C sous vide ont été également réhydratés ou réammoniés et traités ensuite à plus basse température selon le protocole habituel. Les variations de la quantité d'hydrogène atomique piégé, en fonction de la température de calcination, sont représentées sur les courbes b et c de la figure 12 dans le cas de la réhydratation et sur les courbes b et c de la figure 13 dans le cas de la réammoniation. Ces courbes montrent que sur les solides ne contenant pas d'ions NH_4^+ (zéolites calcinées à 600°C puis réammonnées ou réhydratées à température ambiante, échantillon chauffé à 400°C et réhydraté) le maximum de rendement en H^0 , obtenu à 150°C sur un échantillon témoin, n'est pas observé, alors qu'il apparaît sur la zéolite traitée à 400°C puis réammonnée. Ces expériences indiquent que la quantité maximale d'hydrogène atomique, stabilisé sur NaNH_4Y calcinée à 150°C, semble dépendre de la présence d'ions ammonium.

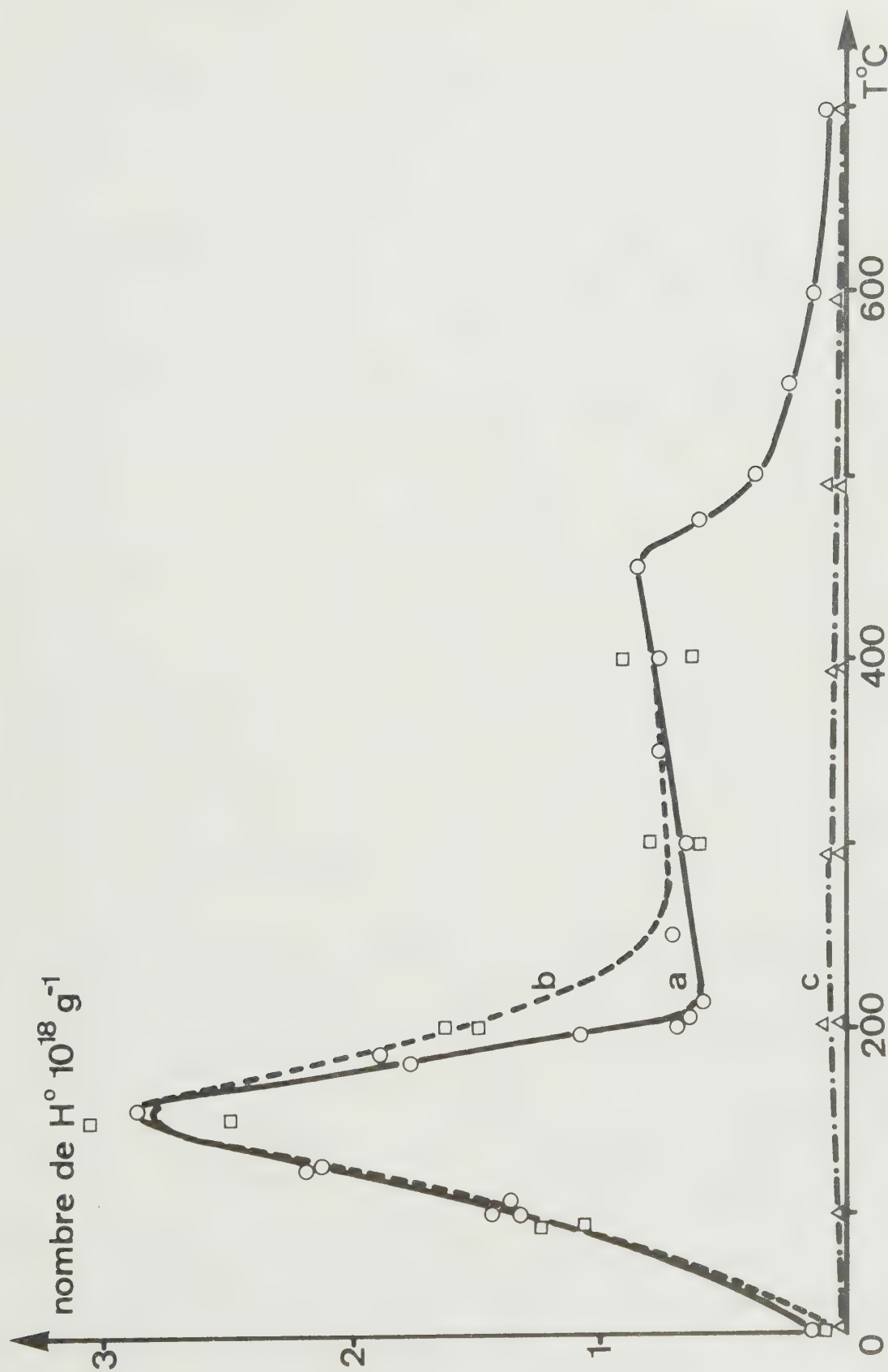


Figure 13 Variation de la quantité d' H^+ dosée en fonction de la température de calcination sous vide.

(a) - Zéolite $Na_6(NH_4)_{50}Y$.

(b) - Même échantillon chauffé à $400^{\circ}C$ et réammonié à $25^{\circ}C$

(c) - Même échantillon chauffé à $600^{\circ}C$ et réammonié à $25^{\circ}C$

De plus, nous avons observé que les largeurs des raies d'hydrogène atomique, pour des échantillons calcinés à 400°C puis réammoniés, ont les mêmes valeurs que celles des échantillons témoins alors que la raie de largeur 3,15 Gs n'est plus observée sur ces échantillons calcinés à 400°C puis réhydratés à la température ambiante.

Compte-tenu de ces résultats, il apparaît que l'augmentation de la concentration de H^O , sur les échantillons traités entre 25 et 150°C peut s'expliquer par l'élimination, au cours du chauffage, de H_2O ou NH_3 physisorbés, ce qui libère les sites de formation et de piégeage. La décroissance entre 150 et 200°C et l'apparition de deux nouvelles raies (1,25 et 3,6 Gs) seraient alors liées respectivement à l'élimination des ions NH_4^+ et à la formation des groupes OH caractérisant l'acidité de Brönsted du solide. Entre 200 et 450°C, la perte de poids est faible et nous observons que la concentration de H^O varie peu. La diminution de H^O , observée après une calcination au-delà de 450°C, correspond au départ des groupes OH acides.

En conclusion, il semble que, sur les échantillons chauffés jusqu'à 150°C, les sites piégeants seraient liés à la présence des ions ammonium et à celle des groupes OH sur les solides traités au-dessus de 200°C. La quantité de H^O , dans ce dernier cas, varie comme l'acidité Brönsted du solide ⁽⁴⁷⁾. En effet, nous observons que l'intensité du signal de H^O (raies de largeurs 1,25 et 3,6 Gs) augmente quand l'acidité de Brönsted croît puis reste constante lorsque cette acidité est constante (200<T<450°C) et diminue quand les groupes OH sont éliminés (courbe b, fig. 11).

3 - Influence du taux d'échange de la zéolite sur le rendement en H^O

Lorsque le taux d'échange des ions sodium par des ions ammonium ou des protons augmente, la concentration de H^O correspondant respectivement aux trois raies, de largeurs 3,15, 1,25 et 3,6 Gs, varie.

La quantité de H^O correspondant à la raie de largeur 3,15 Gs augmente quand l'échange des ions Na^+ par les ions NH_4^+ croît (fig. 14).

La variation de la concentration de H^O piégé sur les zéolites NaHY en fonction du taux d'échange est représentée sur la figure 15. Nous observons que le rendement de H^O correspondant à la raie de largeur 1,25 Gs reste faible sur les zéolites peu échangées (moins de 33 protons par maille). Ce rendement augmente ensuite très rapidement sur les zéolites fortement échangées. Par contre, nous constatons que la quantité de H^O relative à la raie de largeur 3,6 Gs augmente linéairement en fonction du taux d'échange.

On a constaté que l'hydrogène atomique piégé sur des zéolites NaHY, correspondant aux raies de largeurs 1,25 et 3,6 Gs, varie en fonction de la température de traitement comme l'acidité de Brönsted.

Parmi les groupes OH des zéolites protonées, ceux caractérisés par les bandes d'absorption I.R. situées vers 3550 et 3650 cm^{-1} présentent un caractère acide (32, 39, 45). L'intensité relative de ces deux bandes d'absorption varie en fonction du taux d'échange et leur évolution en fonction du contenu en sodium de l'échantillon a été étudiée par Ward (43, 82). Les groupes OH (bande vers 3650 cm^{-1}) augmentent lorsque le contenu en sodium de l'échantillon diminue, comme le nombre de H^0 caractérisé par la raie du doublet hyperfin de largeur 3,6 Gs. Au contraire, ceux associés à la bande vers 3550 cm^{-1} sont très faibles lorsque le taux d'échange des ions Na^+ par les protons est inférieur à 50 % et ils augmentent ensuite très rapidement sur les zéolites fortement échangées. Leur évolution est analogue à celle de la quantité de H^0 correspondant à la raie de largeur 1,25 Gs.

Plusieurs auteurs (24, 83) ont mis en évidence sur les zéolites NaHY la présence des groupes $\text{O}_{(3)}\text{H}$ et $\text{O}_{(1)}\text{H}$ (ou $\text{O}_{(2)}\text{H}$). Les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'oxygène $\text{O}_{(3)}$ situés sur le prisme hexagonal sont moins accessibles, contrairement à ceux situés sur $\text{O}_{(1)}$ (ou $\text{O}_{(2)}$). Les groupes $\text{O}_{(3)}\text{H}$ ont été assimilés aux groupes OH associés à la bande d'absorption située vers 3550 cm^{-1} et les $\text{O}_{(1)}\text{H}$ (ou $\text{O}_{(2)}\text{H}$) aux hydroxyles correspondant à la bande vers 3650 cm^{-1} .

Ainsi, H^0 caractérisé par la raie de largeur 1,25 Gs varierait comme les groupes $\text{O}_{(3)}\text{H}$, situés sur le prisme hexagonal, et celui de largeur 3,6 Gs comme les groupes $\text{O}_{(1)}\text{H}$ (ou $\text{O}_{(2)}\text{H}$).

La réactivité de ces deux groupes OH acides étant spécifique par rapport à certains réactifs comme $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (pyridine) ou D_2O (eau lourde), l'étude de l'adsorption de ces composés a été effectuée pour mettre en évidence l'influence respective de chacun de ces deux types de groupes OH sur la formation et le piégeage de l'hydrogène atomique.

Des échantillons de zéolites $\text{Na}_{36,4}\text{H}_{19,6}\text{Y}$ ont été, après traitement standard à 400°C, laissés en contact 24 heures avec $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ou D_2O ; les solides ainsi traités sont de nouveau chauffés avant irradiation à différentes températures.

Après adsorption de pyridine à 25°C sur une zéolite protonée, il a été montré par I.R. (47) que l'intensité des deux bandes à 3550 et 3650 cm^{-1} diminue. Une calcination sous vide à 150°C régénère la bande à 3550 cm^{-1} alors

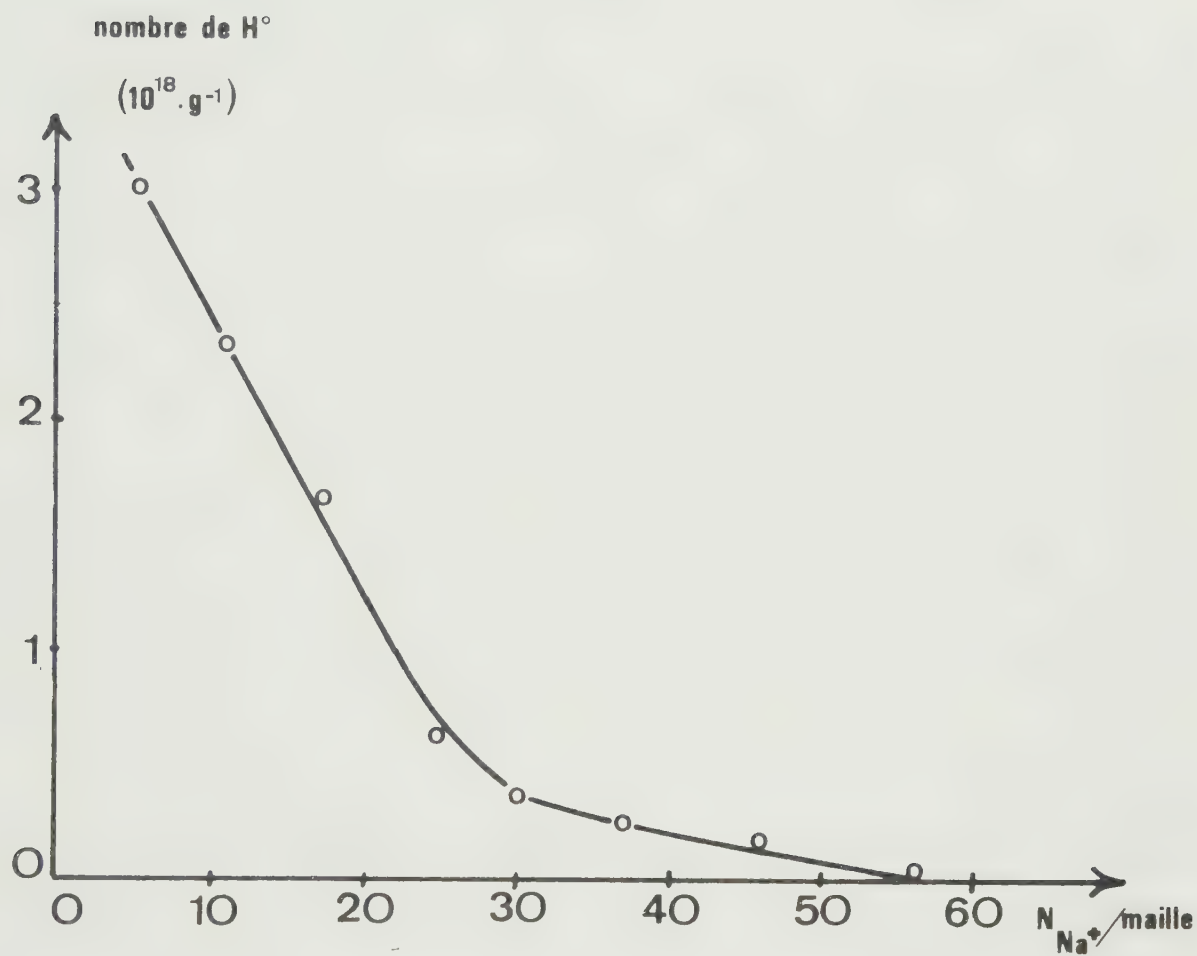


Figure 14 Variation des concentrations de H^+ piégé sur des zéolites $Na NH_4 Y$, calcinées sous vide à $150^\circ C$, en fonction du taux d'échange .

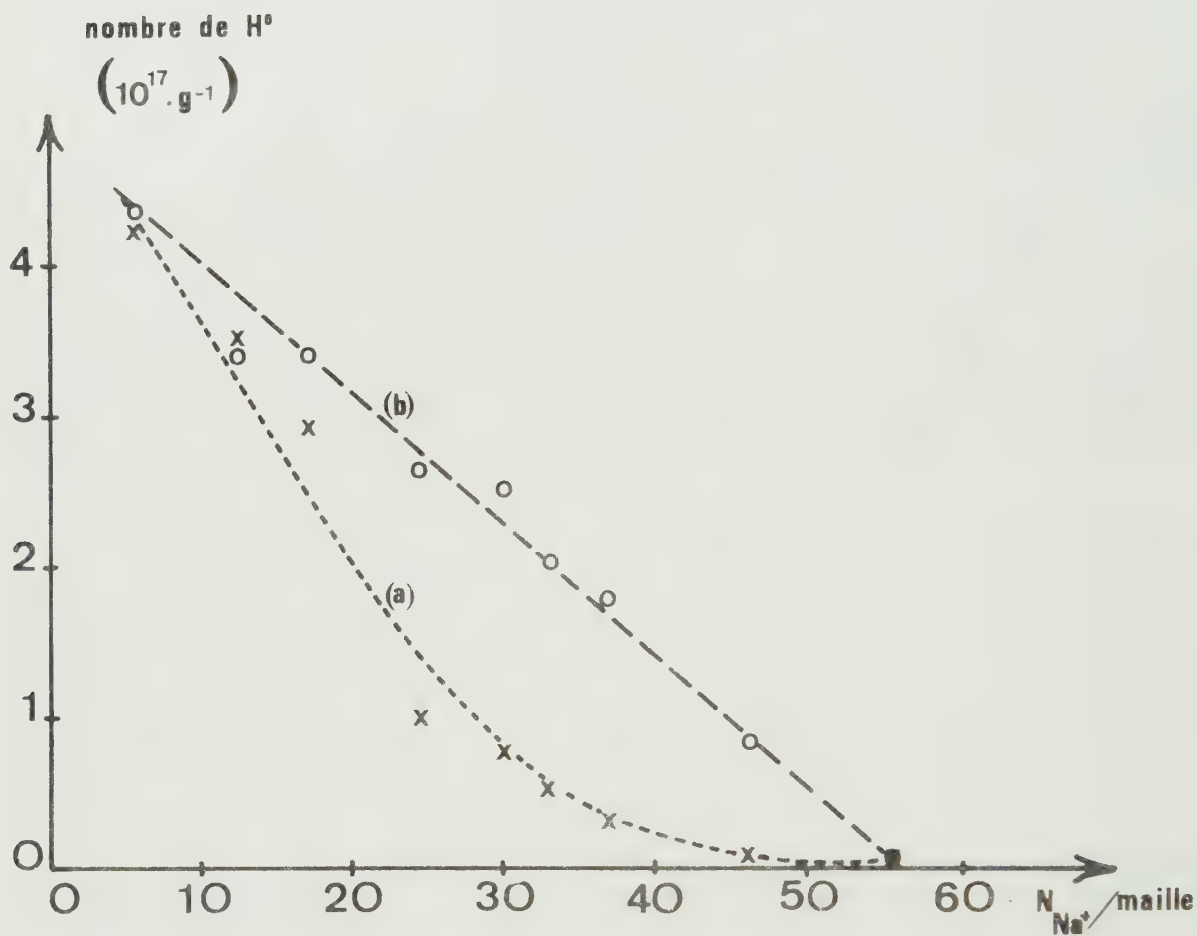


Figure 15 Variation des concentrations de H^+ attribuable respectivement à chaque raie composante en fonction du taux d'échange des zéolites Na H Y calcinées à $400^\circ C$ sous vide

(a) - H^+ associé à la raie de largeur 1,25 Gs.

(b) - H^+ associé à la raie de largeur 3,0 Gs.

que celle de 3650 cm^{-1} n'est restaurée complètement qu'après chauffage sous vide vers $450\text{-}500^\circ\text{C}$. Nous observons que l'adsorption de $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ sur $\text{Na}_{36,4}\text{H}_{19,6}\text{Y}$, chauffée préalablement à 400°C , entraîne une diminution importante du rendement d'hydrogène atomique par rapport à celui observé sur un échantillon témoin. Cependant, nous avons pu observer une raie de faible intensité, mais de largeur $1,25\text{ Gs}$, après désorption du solide à $150\text{-}200^\circ\text{C}$, alors que la raie de largeur $3,6\text{ Gs}$ ne commence à apparaître que pour des températures de calcination supérieures à 200°C . Ces résultats confirment que la raie de largeur $1,25\text{ Gs}$ varie comme les groupes OH caractérisés par la bande I.R. à 3550 cm^{-1} et celle de largeur $3,6\text{ Gs}$ comme les groupes OH attribués à la bande 3650 cm^{-1} . De plus, notons que la quantité de H^0 varie comme l'acidité Brönsted du solide, déterminée à partir de la disparition de l'ion pyridinium (bande I.R. 1450 cm^{-1}), lorsque la température de désorption de la pyridine croît de 25 à 400°C (46).

Certains auteurs (84) ont montré, que par adsorption de D_2O , la bande I.R. vers 3550 cm^{-1} est très affaiblie. Sur l'échantillon deutérié, désorbé ensuite à la température ambiante ou à 100°C , une raie large ($3,6\text{ Gs}$) est observée pour l'hydrogène atomique alors qu'une seule raie fine ($1,6\text{ Gs}$) du triplet hyperfin est enregistrée pour le deutérium atomique D^0 . Seule la raie attribuable à la bande d'absorption située vers 3650 cm^{-1} persiste après deutérioration et désorption à 100°C .

Sur les solides chauffés au-dessus de 200°C , la raie attribuable à H^0 devient négligeable alors que le signal dû à D^0 peut se décomposer en deux raies ($1,6$ et $3,5\text{ Gs}$) qui sont mieux résolues lorsque la température de calcination croît jusqu'à 400°C . Donc, pour les solides calcinés à plus haute température, le deutérium s'échange complètement avec les deux groupes OH.

En conclusion, l'hydrogène atomique piégé sur les zéolites protonées semble bien relié aux groupes OH acides du solide. L'hydrogène atomique caractérisé par la raie de largeur $1,25\text{ Gs}$ serait lié aux groupes $\text{O}_{(3)}\text{H}$ attribués à la bande 3550 cm^{-1} en I.R. et celui de la raie de largeur $3,6\text{ Gs}$ aux groupes $\text{O}_{(1)}\text{H}$ (ou $\text{O}_{(2)}\text{H}$) attribués à la bande 3650 cm^{-1} .

4 - Influence des cations sur le rendement en H^0

Plusieurs auteurs (47, 85-88) ont montré que, lorsqu'on échange des ions sodium des zéolites par différents cations comme le potassium, le calcium, le lanthane, etc., certaines propriétés des solides peuvent changer. Ainsi, on observe l'apparition de groupements OH autres que ceux correspondant aux bandes 3550 et 3650 cm^{-1} , une localisation différente des cations dans le réseau, des interactions plus ou moins fortes entre les cations et certains atomes d'oxy-

gène du réseau et des variations de force acide. Nous avons donc étudié l'influence des cations sur le rendement en H^O piégé dans les zéolites.

Nous avons observé, pour les échantillons KHY irradiés à 77°K, que la forme du signal R.P.E., dû à l'hydrogène atomique, est un peu modifiée, par rapport à celle observée sur les zéolites sodées. Ces signaux sont encore attribuables à deux raies de largeurs respectives légèrement différentes de celles observées sur les zéolites NaHY : 1,5 Gs (au lieu de 1,25 Gs) et 3,3 Gs (au lieu de 3,6 Gs). Nous pensons, cependant, que ces légères différences de largeur de raie, proviennent de petites modifications des sites piégeants résultants de la présence d'ions K^+ de rayon ionique supérieur à celui de Na^+ . Le pouvoir polarisant des ions K^+ est plus faible que celui de Na^+ et leur répartition entre les sites I, I' et II légèrement différente (tableau 1).

De plus, nous avons observé que l'intensité du signal de l'hydrogène atomique, correspondant à la raie de largeur 3,3 Gs est plus grande, dans le cas de KHY, que celle de H^O correspondant à la raie de largeur 3,6 Gs, dans le cas de NaHY. Par contre, le rendement en H^O correspondant à la raie fine est de 5 à 10 fois plus faible (fig. 16).

Dans le cas des zéolites CaHY et LaHY, nous avons constaté que la forme du signal R.P.E., dû à l'hydrogène atomique, n'est pas modifiée par rapport à celle observée sur les zéolites sodées. Ces signaux sont attribuables à deux raies de largeurs respectives 1,25 et 3,6 Gs.

Les figures 17 et 18 représentent l'évolution en fonction du taux d'échange des concentrations correspondant aux deux raies de H^O piégé, sur les échantillons CaHY et LaHY. Nous constatons que la quantité de H^O augmente quand le nombre de cations contenus dans le solide diminue. De plus, nous avons remarqué que le rendement en H^O , correspondant à la raie large, est 10 fois plus faible dans le cas de CaHY ou LaHY que dans celui de NaHY, alors qu'il est seulement deux fois plus faible pour H^O correspondant à la raie fine.

5 - Influence de la teneur en alumine sur le rendement en H^O

Nous avons étudié l'hydrogène atomique piégé sur des zéolites NaHY qui sont partiellement désaluminées. Les signaux R.P.E. attribués à H^O sont, dans tous les cas, la résultante des deux raies de largeurs 1,25 et 3,6 Gs.

La quantité de H^O , correspondant à l'un ou l'autre type de site piégeant, reste sensiblement constante tant que le degré de désalumination reste inférieur à 30-35 % et, ensuite, diminue lorsque la désalumination est plus poussée (fig. 19). Cette variation est analogue à celle qui a été trouvée dans

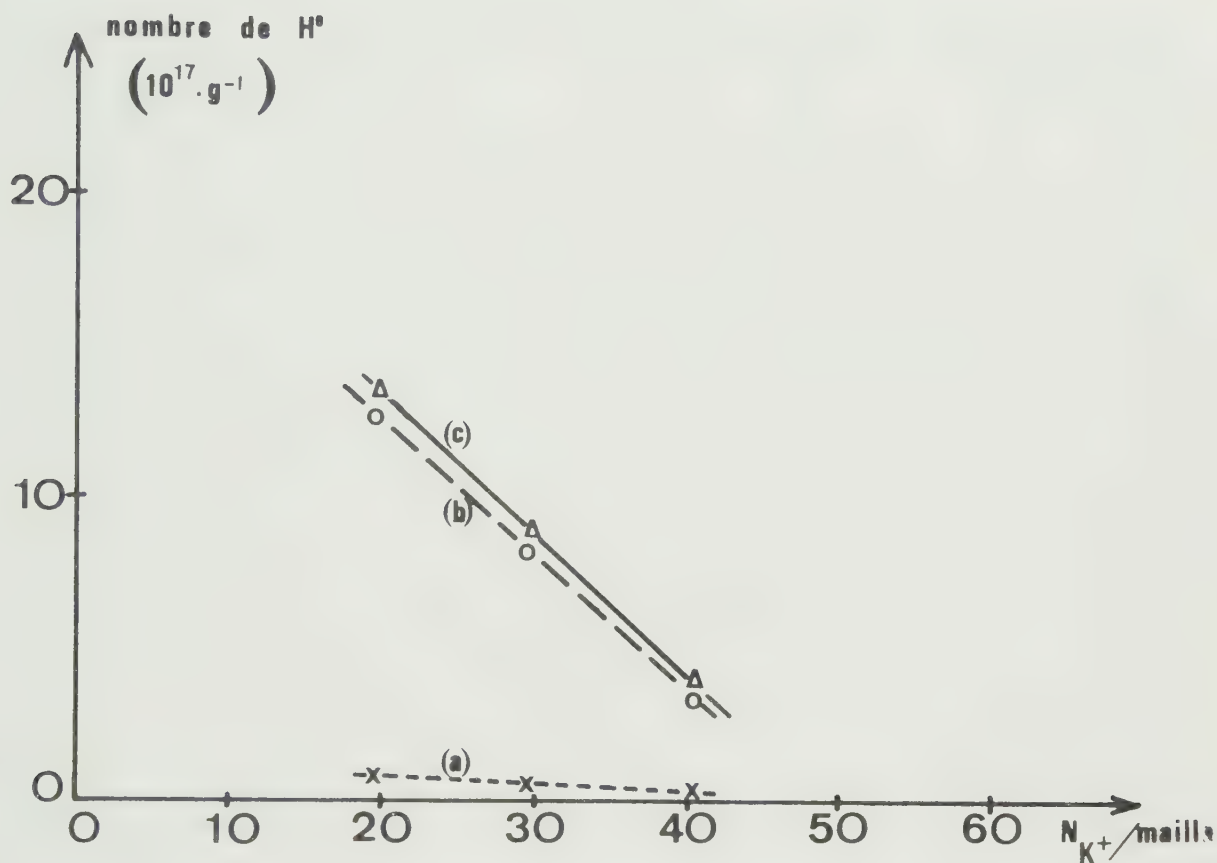


Figure 16 Variation des concentrations de H^+ attribuables respectivement à chaque raie composante en fonction du taux d'échange des zéolites KHY calcinées à 400°C sous vide.

- (a) - H^+ associé à la raie de largeur 1,5 Å.
- (b) - H^+ associé à la raie de largeur 3,3 Å.
- (c) - H^+ associé à la somme des deux raies.

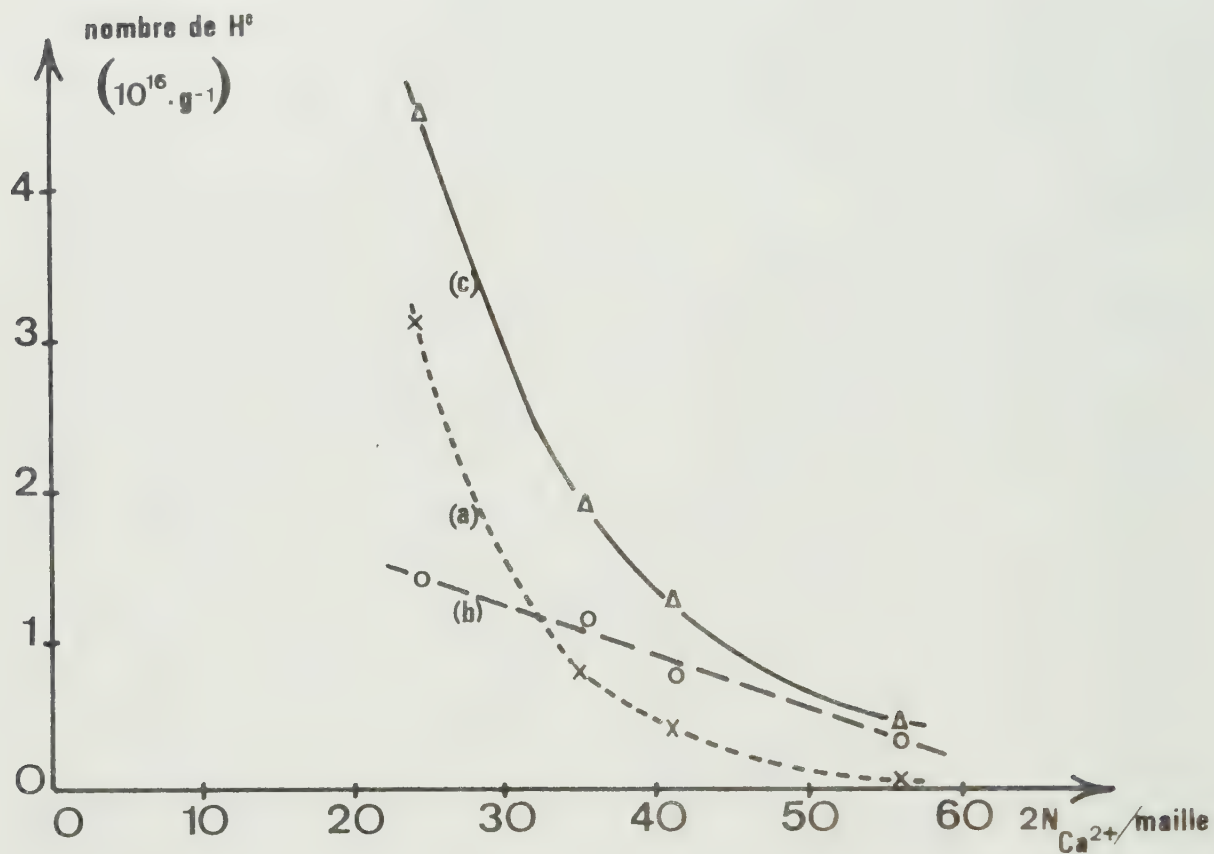


Figure 17 Variation des concentrations de H⁺ attribuable respectivement à chaque raie composante en fonction du taux d'échange des zéolites CaHY calcinées à 400° C sous vide.

(a) - H⁺ associé à la raie de largeur 1,25 Gs.
 (b) - H⁺ associé à la raie de largeur 3,6 Gs.
 (c) - H⁺ associé à la somme des deux raies .

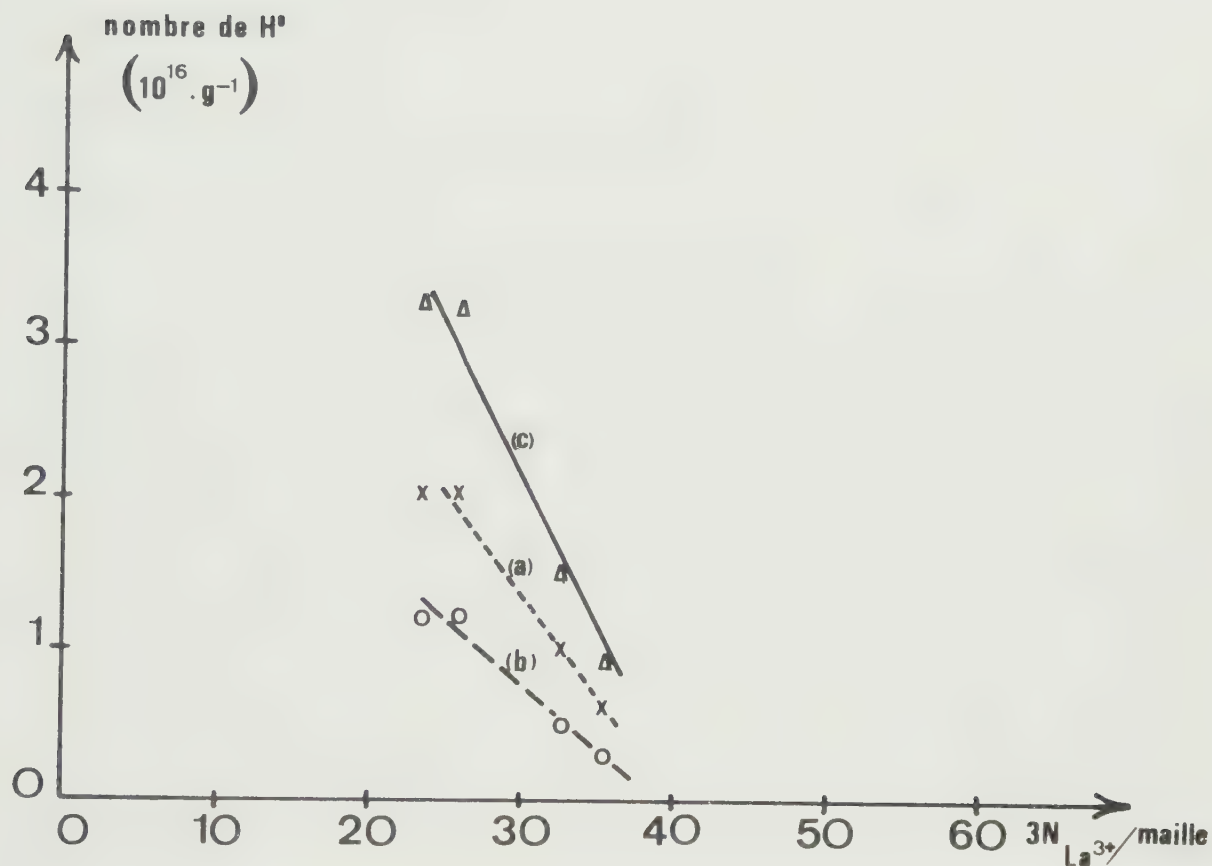


Figure 18 Variation des concentrations de H⁺ attribuable respectivement à chaque raie composante en fonction du taux d'échange des zéolites LaHY calcinées à 400° C sous vide.

(a) - H⁺ associé à la raie de largeur 1,25 Gs.

(b) - H⁺ associé à la raie de largeur 3,6 Gs.

(c) - H⁺ associé à la somme des deux raies.

l'étude de la variation de l'acidité forte (acidité de Brönsted et de Lewis) de la zéolite en fonction de la désalumination ⁽⁵⁸⁾. Cette acidité est constante pour une désalumination inférieure à 30-35 %, ce qui a été attribué à l'élimination de l'aluminium jusqu'à un pourcentage tel que les sites responsables de l'acidité forte du solide ne soient pas affectés.

On constate donc, que le nombre de H^0 piégé dans la zéolite désaluminée varie comme l'acidité forte du solide (acidité de Brönsted et Lewis).

D. FORMATION ET PIEGEAGE DE L'HYDROGENE ATOMIQUE

1 - Stabilité de l'hydrogène atomique piégé à 77°K

La quantité d'hydrogène atomique piégé, à la température de l'azote liquide, reste pratiquement constante dans le temps alors qu'elle diminue lorsqu'on réchauffe l'échantillon par paliers de température. Cette diminution est visible à partir de 93°K. Un phénomène analogue a été observé pour des atomes d'hydrogène piégés sur les silices-alumines ^(5, 89).

L'étude cinétique de la disparition des atomes d'hydrogène a été effectuée pour différentes températures de réchauffement d'échantillons préalablement traités entre 25 et 700°C avant irradiation.

L'ordre global de cette disparition a été trouvé égal à $2 \pm 0,1$, résultat identique à celui observé par Golubev ⁽⁸⁹⁾ sur silices-alumines. L'ordre global 2 peut s'expliquer en admettant que H^0 se recombine avec un autre atome d'hydrogène ou qu'il réagisse avec un site voisin près duquel il est stabilisé.

Nous avons évalué à $2,5 \pm 0,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$ l'énergie d'activation de la disparition de l'hydrogène atomique, ce qui permet de supposer que les énergies de liaison de H^0 piégé dans la matrice sont comparables aux énergies d'adsorption de Van der Waals. De plus, nous avons remarqué que l'hydrogène atomique, correspondant aux deux raies 3,15 et 1,25 Gs, disparaît au cours du réchauffement. Toutefois, celui de la raie de largeur 1,25 Gs décroît moins rapidement que celui de la raie de largeur 3,6 Gs.

Dans le cas des zéolites échangées par différents cations, nous avons constaté que l'énergie de recombinaison de l'hydrogène atomique diminue quand on remplace un cation monovalent par un cation di ou trivalent. Nous avons évalué cette énergie à 2,5, 1,2 et 0,9 kcal.mole^{-1} , respectivement, pour les échantillons NaHY (ou KHY), CaHY et LaHY. En accord avec ceci, nous avons observé que la constante du couplage hyperfin, caractéristique des forces de liaison

de H^0 avec les sites piégeants, varie parallèlement à l'énergie de recombinaison ; c'est-à-dire, qu'elle augmente dans le sens de NaHY (ou KHY), CaHY et LaHY (tableau 7). On peut dire que le piégeage de H^0 sera plus fort dans le cas de la zéolite contenant des cations monovalents que celui des zéolites contenant des cations di ou trivalents. Ces résultats peuvent expliquer la diminution du rendement en H^0 quand on passe des zéolites échangées avec des cations monovalents à celles échangées avec des cations di ou trivalents.

TABLEAU VII

Variations de A en fonction de la nature
du cation dans les zéolites.

Echantillon		NaHY	KHY	CaHY	LaHY
A (Gs)	2 ΔP 1,25 Gs	501,8	$\approx$ 502	504	504
	2 ΔP 3,6 Gs	499,8	500,3	502-3	502-3

2 - Mode de piégeage de l'hydrogène atomique

La stabilisation de l'hydrogène atomique peut entraîner des modifications du couplage hyperfin A et du facteur spectroscopique g par rapport aux valeurs observées sur l'atome entièrement libre. Ainsi, selon l'hypothèse formulée par Kazanskii et Pariisky ⁽⁷²⁾, la stabilisation de H^0 par une faible liaison à un électron entre l'hydrogène atomique et le noyau de la matrice entraînerait une diminution de A, la constante du couplage hyperfin étant proportionnelle à la densité de l'électron sur le proton et à une augmentation de g.

Par ailleurs, Adrain ⁽⁷¹⁾ a étudié l'influence des matrices non polaires de gaz sur l'hydrogène atomique piégé. En s'aidant des résultats expérimentaux obtenus par d'autres chercheurs ^(74, 90), Adrian considère deux effets : l'un est dû aux forces de Van der Waals et l'autre aux forces d'exclusion de Pauli ; le premier effet diminue la constante du couplage hyperfin A, tandis que le second effet l'augmente et rend le facteur g inférieur à celui de l'électron libre ($g_e = 2,0023$).

Pour l'hydrogène atomique piégé sur les zéolites NaNH_4Y et NaHY , calcinées à différentes températures, nous avons obtenu $g > g_e$ et $A < A_0$, A_0 étant la valeur correspondant à la séparation théorique du doublet de l'hydrogène atomique libre. Ces résultats permettent donc de penser que $\text{H}^\bullet$ peut être stabilisé sur les sites piégeants par une liaison faible à un électron. L'existence d'une liaison faible semble d'ailleurs justifiée par les résultats de l'étude cinétique qui ont montré que l'énergie d'activation de la disparition des atomes d'hydrogène est faible ($2,5 \pm 0,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$).

3 - Processus de formation et de piégeage de l'hydrogène atomique

Pour une absorption d'une dose de rayonnement γ égale à 2,4 Mrad, nous avons évalué, par la relation de Dugdale⁽⁹¹⁾, et les abaqués proposés par Brownell⁽⁷⁾, à $4,8 \cdot 10^{12}$ la quantité d'atomes d'hydrogène déplacée par gramme de zéolite. Ce nombre est très inférieur à celui des atomes que nous mesurons (10^{18} atomes par gramme). La plus grande partie des $\text{H}^\bullet$ dosés n'a donc pas été déplacée par effet Compton, c'est-à-dire, que la stabilisation de $\text{H}^\bullet$ doit se produire près de l'endroit où ils ont été libérés.

De plus, nous avons montré que la concentration en hydrogène atomique, sur le solide calciné à 400°C ou 600°C, ne varie pas si CO est adsorbé avant l'irradiation. En présence de CO, à la différence de ce qui est obtenu sur silice-alumine⁽⁵⁾, nous n'observons pas la formation de radicaux $\text{HCO}^\bullet$ dus à la réaction entre $\text{H}^\bullet$ et CO. Ces résultats peuvent signifier que la source d'hydrogène atomique limite le rendement de $\text{H}^\bullet$. Parallèlement, nous avons observé précédemment, au cours de la réammoniation et la réhydratation, que l'augmentation de la quantité de $\text{H}^\bullet$ piégé pour des températures de traitement comprises entre 25 et 150°C est liée au départ de H_2O ou NH_3 physisorbés sur le solide, c'est-à-dire, à la libération des sites piégeants les atomes d'hydrogène. Ces résultats semblent montrer que la stabilisation de $\text{H}^\bullet$ est limitée à la fois par la source d'hydrogène atomique et par le nombre des sites piégeants.

Nous avons également observé, que le même rendement en hydrogène atomique est obtenu quand on soumet au rayonnement γ un échantillon déjà irradié mais qui a été ramené préalablement à la température ambiante. Il semble donc, qu'au cours du réchauffement, $\text{H}^\bullet$ ne se soit pas recombiné avec un autre atome d'hydrogène mais, au contraire, se soit recombiné avec la matrice pour régénérer le produit de départ.

Quand on compare l'évolution de la quantité de $\text{H}^\bullet$ piégés, en fonc-

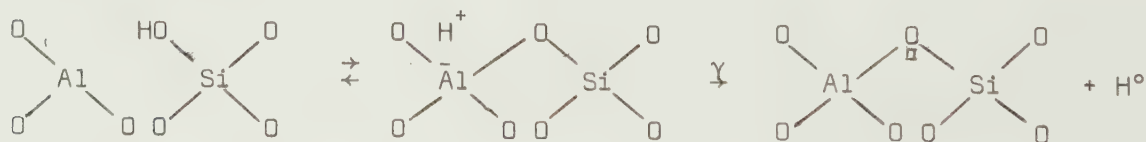
tion de la dose d'irradiation, à celle des centres V_L , que nous étudierons au chapitre IV, on constate qu'un palier est obtenu, dans les deux cas, pour une même dose de 5,2 Mrad (fig. 20). De plus, au cours du réchauffement des échantillons entre 93 et 110°K, le nombre des centres V_L diminue parallèlement au nombre de H° . Ceci semble indiquer que H° sera piégé près d'un centre V_L et que par réchauffement, nous aurons : $H^\circ + V_L \rightarrow$ Produit du départ.

CONCLUSIONS

Nous avons montré qu'il existe quatre types de sites piégeants distincts pour l'hydrogène atomique piégé sur des zéolites $NaNH_4Y$ calcinées à différentes températures puis irradiées à 77°K. L'un prédomine à des températures de calcination inférieures à 200°C et est caractérisé par une raie de largeur 3,15 Gs. Ce site piégeant est lié à la présence des ions ammonium dans le solide. Le mécanisme de la formation de l'hydrogène atomique, correspondant à ce site, peut être schématisé par :



Les trois autres sites, caractérisés respectivement par des raies de largeurs 1,25, 3,6 et 0,9 Gs ont été obtenus sur des zéolites calcinées à des températures supérieures à 200°C et ont pu être reliés aux groupes OH présents dans le solide. En particulier, l'hydrogène atomique correspondant aux deux raies, 1,25 et 3,6 Gs, a été relié aux groupes OH de caractère acide. Nous avons pu relier H° correspondant à la raie de largeur 1,25 Gs aux $O_{(3)}H$ attribués à la bande 3550 cm^{-1} en I.R. et celui de la raie de largeur 3,6 Gs aux $O_{(1)}H$ (ou $O_{(2)}H$) de la bande 3650 cm^{-1} . La formation de l'hydrogène atomique, correspondant à la raie de largeur 1,25 ou 3,6 Gs, peut être schématisée par le mécanisme :



De plus, nous avons montré que l'hydrogène atomique doit être piégé

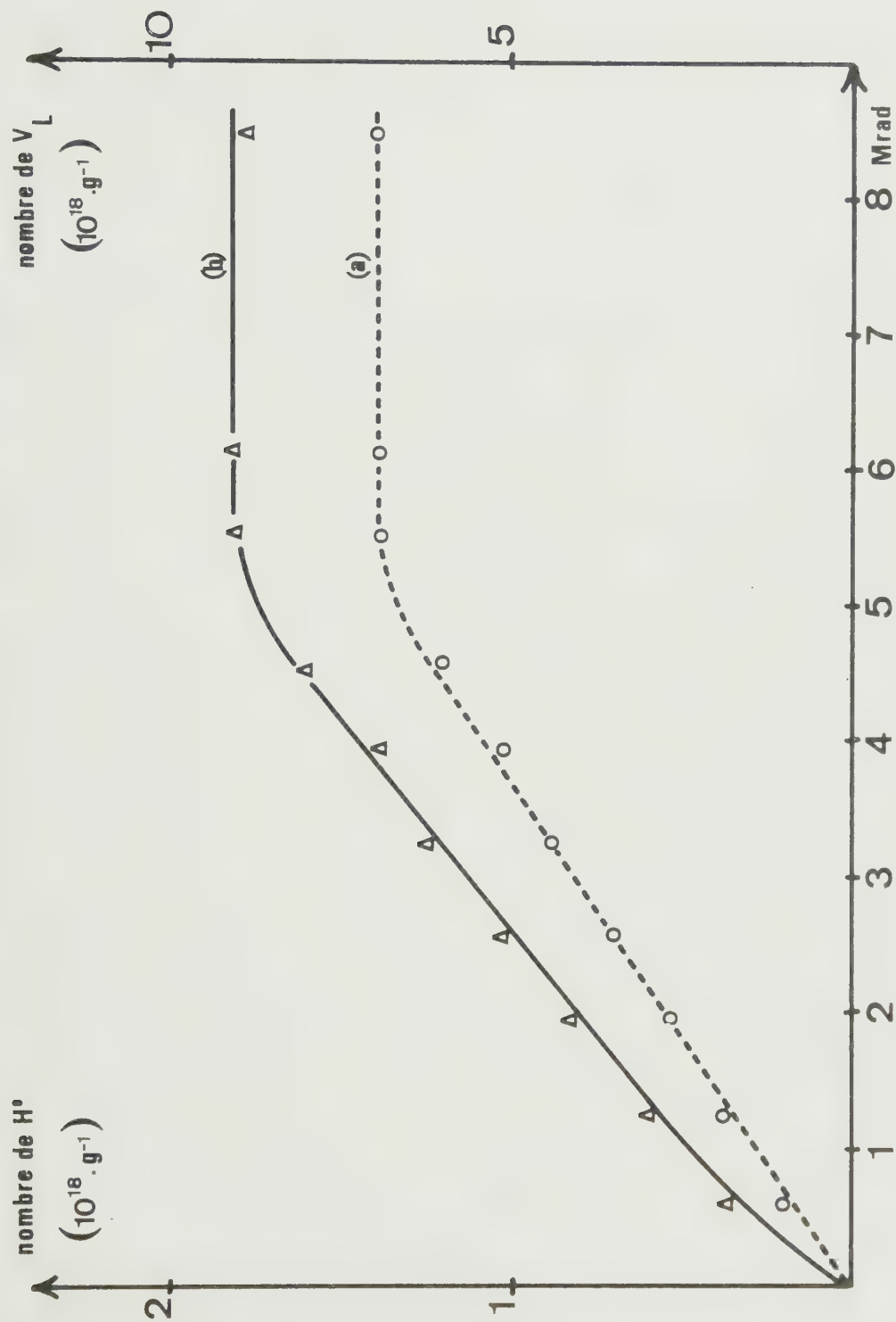


Figure 20 Influence de la dose de rayonnement sur les intensités des défauts créés sur des zéolites NaHY calcinées à 400°C sous vide.

(a) - Variation de l'intensité du H° .

(b) - Variation de l'intensité du signal central.

à proximité des centres V_L par une liaison faible à un électron. Ainsi, il est possible de rendre compte des ordres de la réaction de disparition (ordre 2), de la réversibilité du rendement de H^0 lorsqu'on irradie à nouveau un échantillon, du rendement limité à la fois par la source de H^0 et le nombre des sites piégeants, de l'évolution du nombre des centres V_L en fonction de la dose d'irradiation comparable à celle de H^0 .

CHAPITRE IV

ETUDE DES DEFAUTS PARAMAGNETIQUES CREEES DANS LES ZEOLITES NaNH_4Y ET NaHY APRES IRRADIATION A 77°K

Comme nous l'avons signalé précédemment, le rayonnement γ ne crée pas de défaut de réseau mais ionise des défauts diamagnétiques existant dans le solide, conduisant, en particulier, à la formation d'électrons (centres F) et de trous (centres V) piégés dans ce solide.

Des défauts paramagnétiques résultant de l'irradiation ont pu être mis en évidence par résonance paramagnétique électronique sur de nombreux solides tels que les oxydes de calcium, de strontium, de magnésium et de zinc (92, 93), la silice (94, 95), les silices-alumines (2, 96) et les zéolites de type X et Y (66, 97).

Dans le cas de la silice-alumine, les différents défauts ont été attribués à des lacunes du réseau ayant piégé des électrons (centres F) ou à des trous d'électrons (centres V). Ces défauts ont pu être attribués spécifiquement au réseau de la silice, à celui de l'alumine ou à de l'aluminium incorporé dans le réseau de la silice. Des corrélations entre l'existence de certains de ces défauts et les propriétés catalytiques (4) ou oxydo-réductrices du catalyseur ont été proposées (3).

Nous avons essayé d'isoler et d'identifier les différents défauts paramagnétiques de zéolites NH_4Y et NaHY irradiées, et nous avons étudié leur réactivité vis-à-vis de certains composés (H_2 , O_2 , CO , CO_2 , etc.).

A. IDENTIFICATION DES DEFAUTS PARAMAGNETIQUES

Le spectre R.P.E. d'une zéolite NaNH_4Y , calcinée à différentes températures sous vide puis irradiée à 77°K , est constitué d'un doublet, attribué à l'hydrogène atomique, que nous avons étudié au chapitre III, encadrant un signal complexe, que nous avons appelé "signal central" (fig. 4). Aucun spectre n'est détecté sur des solides non irradiés.

Sur la figure 21, nous avons représenté les différents spectres R.P.E. correspondant au signal central, enregistrés en bande X (9.460 MHz), relatifs à des échantillons de zéolite NaNH_4Y chauffés préalablement sous vide à différentes températures puis irradiés à 77°K . La forme de ce signal

évolue lorsque la température de traitement préalable de l'échantillon augmente. Nous distinguerons trois types de signaux :

- pour une zéolite NaNH_4Y , traitée sous vide à la température ambiante, nous obtenons un signal fortement anisotrope.

- lorsque les solides sont calcinés sous vide entre 150 et 500°C, on observe un signal large asymétrique et présentant une structure apparente de six raies.

- au signal précédent, vient se superposer, pour des températures de calcination supérieures à 500°C, un signal dont la structure hyperfine est constituée de 12 raies équidistantes.

Comme nous l'avons signalé au chapitre I, pour essayer de dépouiller ces signaux complexes, nous allons modifier certaines conditions expérimentales de façon à éliminer sélectivement un ou plusieurs des signaux constituant le signal central. On peut, par exemple, réchauffer l'échantillon de 77°K jusqu'à la température ambiante (élimination des défauts les moins stables thermiquement), augmenter la puissance hyperfréquence envoyée sur l'échantillon (élimination des signaux facilement saturables), utiliser une autre fréquence microonde (34.500 MHz au lieu de 9.460 MHz) (différentiation d'une anisotropie de g d'une structure hyperfine non résolue), etc.

Nous allons étudier les trois types de signaux correspondant à des domaines de température calcination différents.

1 - Etude du signal obtenu à la température ambiante

La figure 22 représente un spectre R.P.E. (bande X: 9.460 MHz) obtenu par irradiation à 77°K de la zéolite NaNH_4Y traitée sous vide à 25°C. Apparemment, ce spectre est constitué d'un doublet de séparation hyperfine égale à 40 Gs environ. Un spectre semblable a été observé par irradiation γ de l'eau à basses températures ($g_{\perp} = 2,0077$, $g_{//} = 2,0127$ et $a_{\text{iso}} = 41,3$ Gs) et a été attribué au radical $\text{OH}^{\cdot}$.

Le signal, que nous observons, se sature difficilement quand on augmente le champ hyperfréquence et pour l'interpréter, nous avons effectué les deux expériences suivantes :

- irradiation d'une zéolite, calcinée sous vide à 200°C, mise en contact avec la vapeur saturante de D_2O à la température ambiante, de façon à obtenir le radical dû à D_2O physisorbée. On peut penser, en effet, que l'on obtient un radical analogue situé dans le même environnement. Seule la constante hyperfine doit être diminuée dans le rapport des $\mu_n(6,5)$.

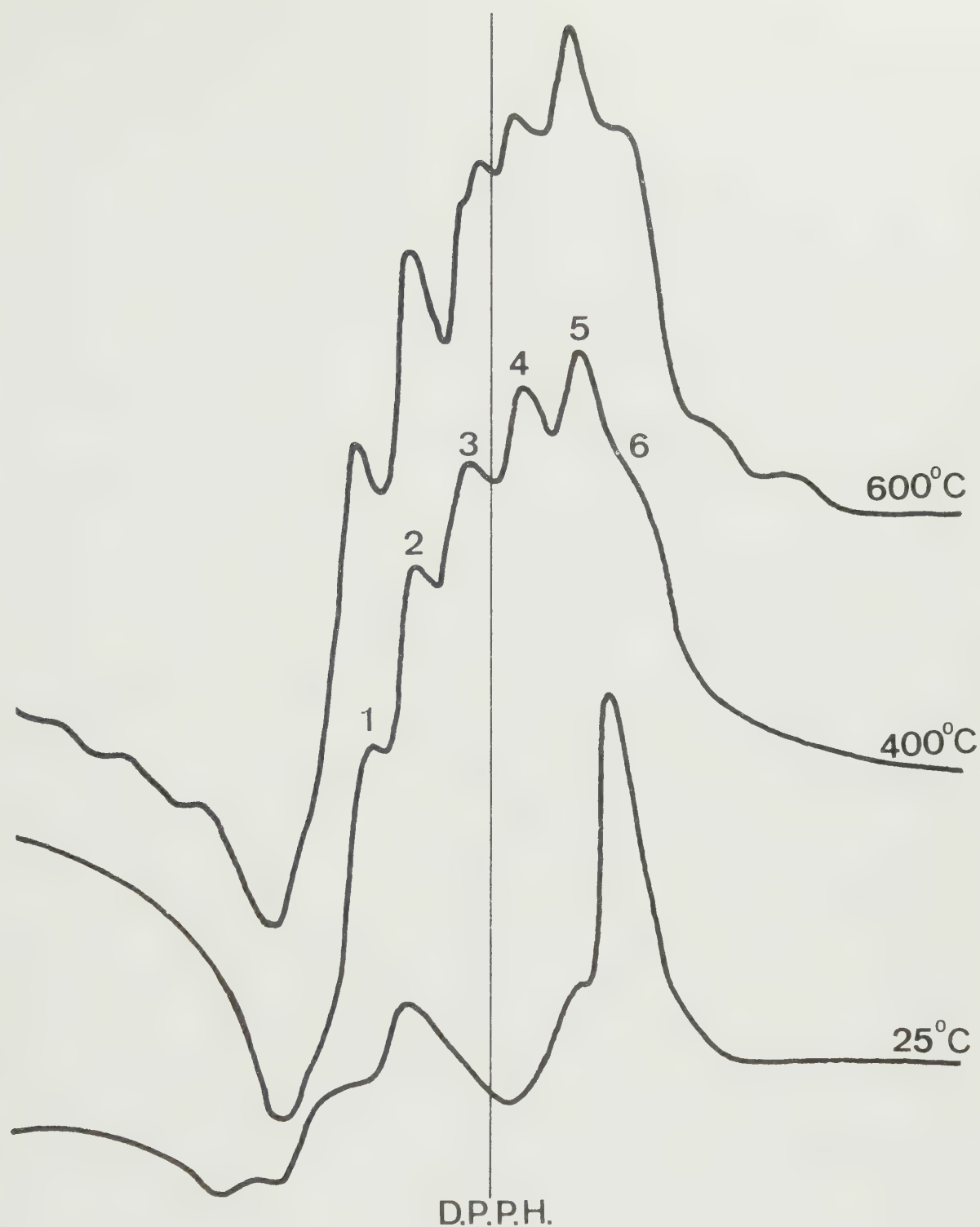


Figure 21 Evolution de la forme du signal central, de la zéolite $\text{Na}_6(\text{NH}_4)_{50}\text{Y}$ calcinée et irradiée sous vide, en fonction de la température de calcination.

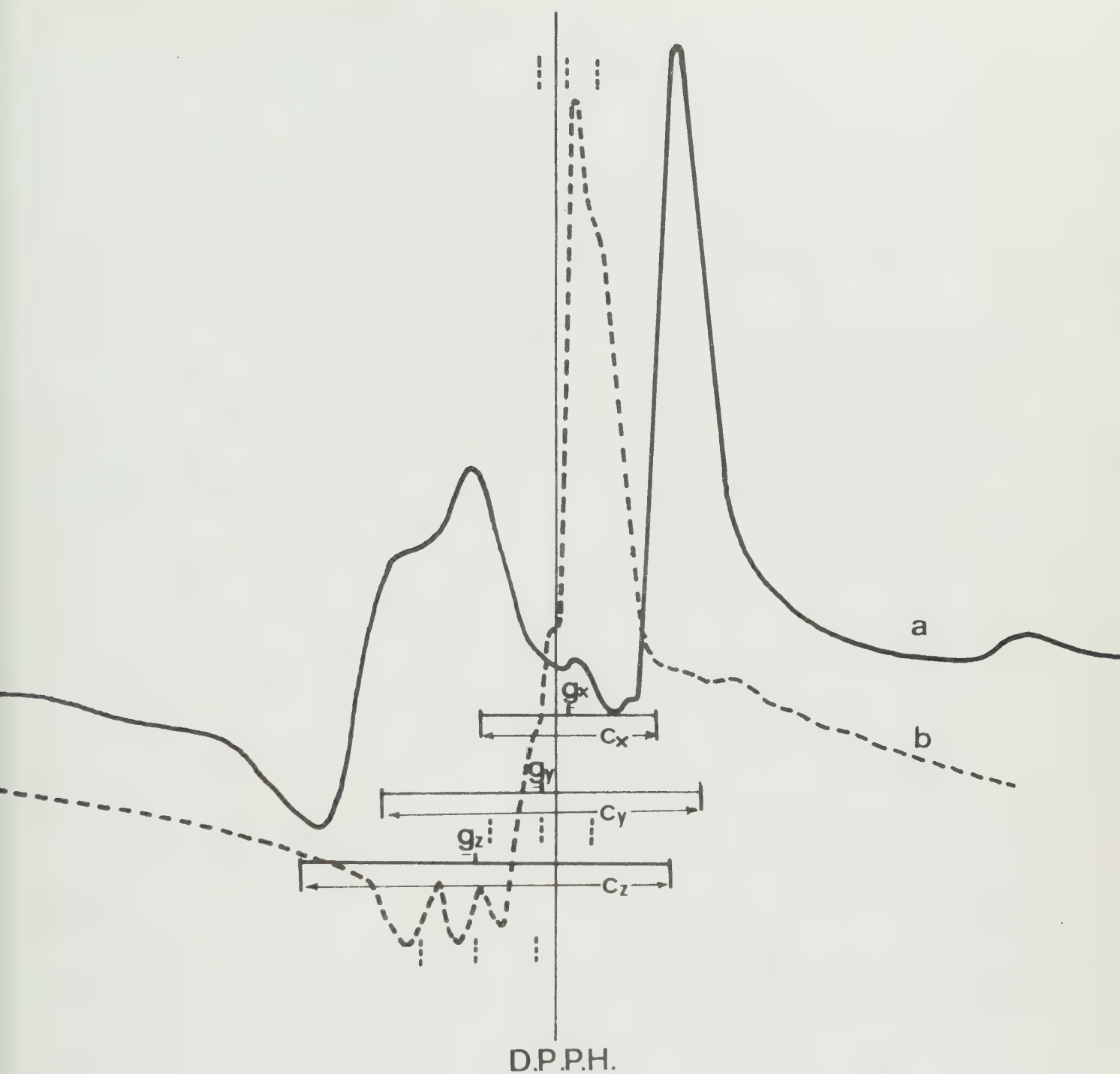


Figure 22 Spectre RPE, enregistré en bande X, d'une zéolite $\text{Na}_6(\text{NH}_4)_{50}$ traitée sous vide à 25°C .

(a) - en présence d'eau physisorbée : radical $\text{OH}^\bullet$.

(b) - en présence de D_2O physisorbée : radical $\text{OD}^\bullet$.

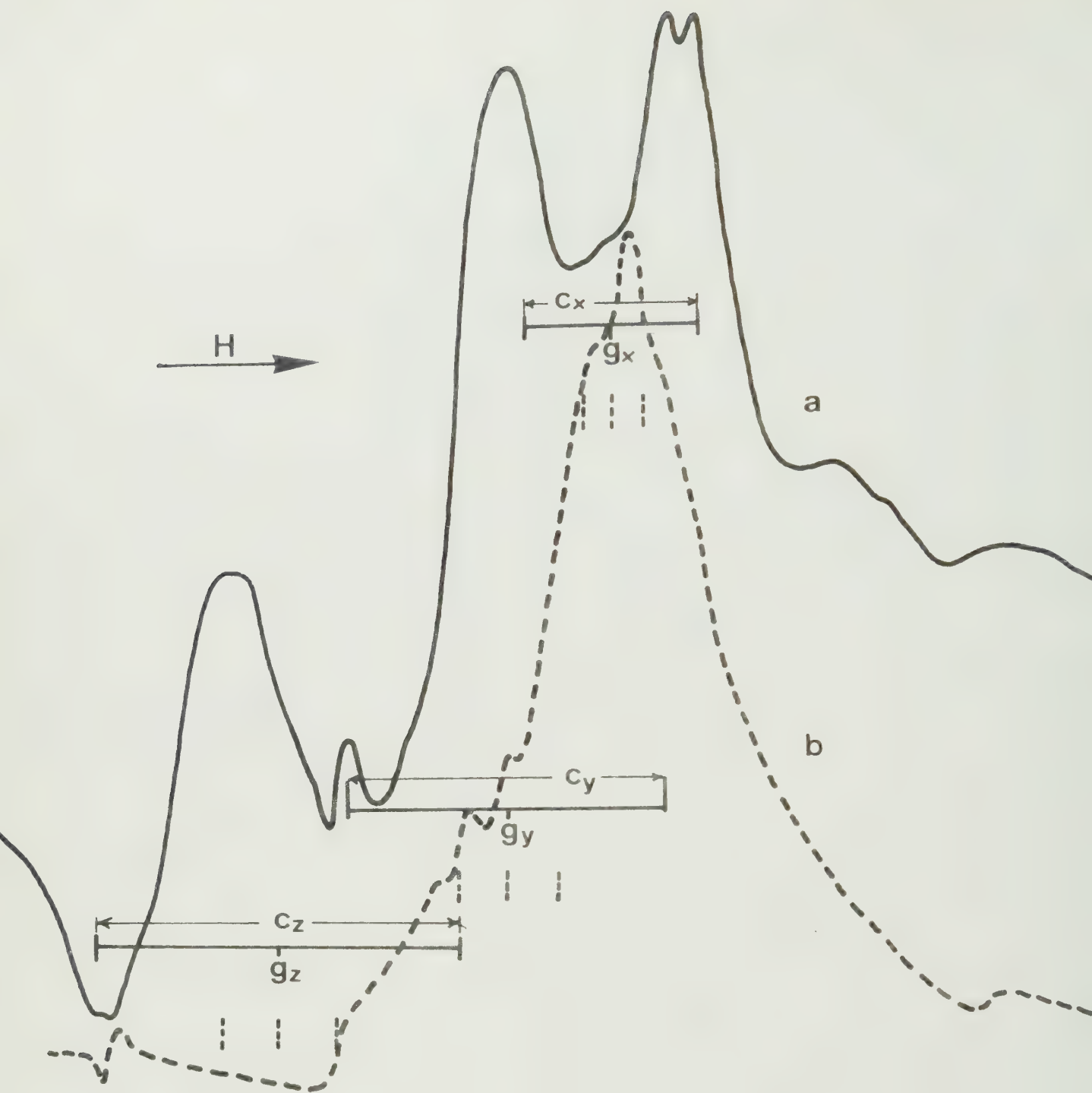


Figure 23 Spectre RPE, enregistré en bande Q, d'une zéolite $\text{Na}_6(\text{NH}_4)_{50}$ traitée sous vide à 25° C.
 (a) - en présence d'eau physisorbée : radical $\text{OH}^\bullet$
 (b) - en présence de D_2O physisorbée : radical $\text{OD}^\bullet$

- enregistrement en bande X (9.460 MHz) et en bande Q (34.500 MHz) des spectres dus à H_2O et D_2O physisorbées (fig. 22 et 23).

On obtient sur le solide laissé en contact avec D_2O , un signal R.P.E. anisotrope analogue à celui observé par irradiation d'un mélange de H_2O et D_2O (98) et attribué au radical OD° . On constate aussi que le doublet dû à l'hydrogène atomique est remplacé par un triplet de séparation hyperfine égale à 78 Gs environ ; ce triplet, de même que le doublet de l'hydrogène atomique, sert de référence pour la mesure de g en bande Q.

La comparaison détaillée des quatre spectres précédents permet de déterminer les paramètres R.P.E. des spectres dus aux radicaux OH° (fig. 22 et 23) :

$$g_x = 2,0028, g_y = 2,0050, g_z = 2,010 \text{ et } g_{\text{moy}} = (1/3) (g_x + g_y + g_z) = 2,0060$$

et

$$c_x = -26 \text{Gs}, c_y = -47 \text{Gs}, c_z = -53 \text{Gs et } a_{\text{iso}} = (1/3) (c_x + c_y + c_z) = -42 \text{Gs}.$$

L'anisotropie du signal s'exprime par :

$$b_x = c_x - a = + 16 \text{Gs}, b_y = c_y - a = - 5 \text{Gs et } b_z = c_z - a = - 11 \text{Gs}.$$

La matrice d'anisotropie peut se décomposer en deux composantes axiales selon les axes y et z :

$$\begin{pmatrix} + 7 & & \\ & - 14 & \\ & & + 7 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} + 9 & & \\ & + 9 & \\ & & - 18 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} + 16 & & \\ & - 5 & \\ & & - 11 \end{pmatrix}$$

Ces résultats indiquent que le radical OH° (ou OD° d'ailleurs) est faiblement lié au solide, ce qui conduit à un léger écart par rapport à la symétrie axiale observée généralement (98, 99). Rappelons aussi, que la présence d'eau physisorbée masque les sites piégeants de H° , puisque par désorption de H_2O physisorbée, entre 25 et 150°C, le rendement en H° piégé augmente tandis que l'intensité du signal attribué au radical OH° décroît. Il est possible que sous rayonnement les molécules d'eau soient dissociées en OH° et H° . L'hydrogène formé pourrait réagir avec un H° voisin.

Une étude plus récente de radicaux OH° dans des monocristaux de glace irradiés a été faite à $4,2^\circ\text{K}$ par ENDOR ⁽¹⁰⁰⁾. Les paramètres R.P.E. sont :

$$c_x = -28,5 \text{ Gs}, c_y = -44,4 \text{ Gs} \text{ et } c_z = + 3,28 \text{ Gs} \text{ soit } a_{\text{iso}} = - 23,2 \text{ Gs}.$$

$$g_x = 2,0028, g_y = 2,0089 \text{ et } g_z = 2,0597 \text{ soit } g_{\text{moy}} = 2,0238.$$

Ces résultats diffèrent fortement de ceux obtenus sur zéolite. Nous noterons, cependant, que deux valeurs de c sont négatives et la troisième positive. Il n'est pas possible de déterminer les signes à partir des spectres R.P.E. seuls, c'est-à-dire qu'une erreur importante peut être introduite dans nos calculs puisque nous supposons toutes les valeurs de c du même signe. Il ne nous est malheureusement pas possible de lever l'ambiguïté. Dans un tel cas, l'anisotropie du tenseur hyperfin serait encore plus grande, ce qui montrerait une interaction plus forte du site d'adsorption.

Notons de plus, que le réchauffement de l'échantillon fait disparaître le signal précédent attribué au radical OH° et conduit à un signal, très faible, constitué de 5 raies que nous attribuerons au radical NH_2° et qui reste stable à la température ambiante. Il est vraisemblable que sous rayonnement quelques ions NH_4^+ libèrent NH_3 qui resterait physisorbé. Par contre, aucun spectre attribuable à l'ionisation de l'ion NH_4^+ , tel que le radical NH_3^+ ⁽¹⁰¹⁾ n'a été observé.

2 - Etude du signal obtenu sur des échantillons calcinés entre 150 et 500°C

a - Détermination des différents défauts :

La forme du signal central reste identique pour des températures de calcination préalable comprises entre 150 et 500°C . Un tel signal est constitué apparemment de six raies espacées de $7,5$ à $7,8$ Gs et d'un signal large caractérisé par les paramètres suivants : $g_{\text{app}} = 2,0130$ et $\Delta H_{\text{pp}} = 38$ Gs. La valeur de g_{app} est prise à l'intersection du spectre et de la ligne de base. La largeur totale ΔH_{pp} est mesurée entre les valeurs extrêmes du signal. Un signal analogue a été observé sur les silices ⁽⁹⁵⁾, les silices-alumines ^(1, 96) et les zéolites ⁽⁹⁷⁾.

On peut noter que l'intensité des six raies, observées sur l'échantillon calciné à 150°C , est plus faible que celle correspondant au solide chauffé à des températures de 200°C et reste constante pour ceux traités entre 200 et 500°C . De plus, nous avons constaté que le nombre de spins correspondant

au signal large, dont l'intensité est beaucoup plus grande que celle correspondant aux six raies, reste sensiblement constant lorsque la température de calcination croît entre 150 et 450°C et augmente très nettement pour l'échantillon chauffé entre 450 et 500°C (fig. 24). Les six raies peuvent être attribuables soit à six défauts distincts, soit à un seul défaut caractérisé par un sextet. On peut également avoir un sextet superposé à un certain nombre de défauts attribuables à l'une ou l'autre des six raies.

Pour essayer de caractériser ce signal large et les six raies, nous avons étudié plus particulièrement un échantillon calciné sous vide à 400°C.

α) Influence du réchauffement :

Le réchauffement progressif de l'échantillon NaHY, irradié à 77°K, entraîne la diminution de l'intensité générale du signal central et une modification de l'intensité relative des six raies (notées de 1 à 6). La raie 5 reste stable jusqu'à 193°K. Cependant, à la température ambiante, la raie 5 a disparu alors que les raies 1, 3 et 4 sont encore observables (fig. 25). Ainsi, il apparaît que ce signal à six raies est attribuable à plusieurs défauts.

β) Influence du taux d'échange des ions sodium par les protons :

Nous avons suivi l'évolution de la forme du signal central en fonction du taux d'échange des ions sodium par des protons (fig. 26).

Nous avons constaté que le signal, obtenu sur la zéolite initiale NaY non échangée, est formé du signal large que nous avons caractérisé précédemment et dont l'intensité diminue de moitié environ quand le nombre des protons par maille de la zéolite, varie de 0 à 50 (fig. 27).

Nous avons observé aussi, au cours de cet échange, l'apparition simultanée des six raies (1 à 6) qui deviennent de plus en plus prononcées quand le taux d'échange est plus poussé. Ce signal à six raies doit donc résulter de la superposition d'un sextet et d'au moins quatre autres défauts caractérisés par les 4 raies, 1, 3, 4 et 5 plus stables thermiquement.

Notons, cependant, que le sextet pourrait éventuellement faire partie du signal large. En effet, l'évolution respective de ces deux signaux en fonction des modifications du solide, bien que différente, comme nous venons de le voir, pourrait provenir d'une modification de résolution de structure hyperfine. Cette dernière éventualité doit être exclue comme nous le précisons plus loin (chap. IV, § B 3 a).

γ) Influence de la teneur en alumine :

Au cours de la désalumination de la zéolite NaHY, nous avons constaté une augmentation de l'intensité du signal large. Parallèlement, nous avons remarqué que les deux raies 1 et 2 sont devenues relativement plus accentuées que les autres raies. L'intensité de ces raies augmente avec la désalumination (fig.28)

De plus, on peut constater que la raie 3 semble être perturbée, au cours de la désalumination, par l'apparition d'une raie adjacente, alors que la raie 6 est mieux résolue et son intensité croît lorsque le pourcentage de l'aluminium extrait augmente.

L'étude de la désalumination met donc en évidence l'évolution particulière de 3 raies : les raies 1 et 2 et celle qui perturbe la raie 3. Ceci porte donc à 5 le nombre de raies superposées au sextet et au signal large.

δ) Influence de la dose d'irradiation :

Quand on augmente la dose d'irradiation de 0 à 10 Mrad, on constate que :

- la structure du signal central est toujours la même, donc les intensités relatives des différentes raies aussi.

- la dose nécessaire pour atteindre le palier de saturation, 5,2 Mrad, est identique pour tous les défauts.

Cette dose est relativement faible. Turkevich et coll. (97) admettent qu'une telle valeur est caractéristique de centres paramagnétiques qui proviennent de défauts ou d'impuretés existant à l'état de traces avant l'irradiation et que le rayonnement ionise.

ε) Influence de la fréquence microonde

Pour essayer d'identifier une interaction hyperfine, nous avons enregistré le signal central en utilisant une onde électromagnétique de fréquence 34.500 MHz (bande Q) au lieu de 9.460 MHz (bande X). Dans ces conditions, nous n'avons obtenu qu'un spectre très large, très mal résolu, ce qui démontre que les largeurs du signal et de ses composantes observées en bande X sont dues à une anisotropie du facteur g (spectre de poudre). Notons aussi, que la forme du spectre montre que le paramètre d'anisotropie $\delta = \Delta H_{anis} / \Delta H_{ind}$ est assez faible, c'est-à-dire que la largeur de raie individuelle n'est pas négligeable devant l'anisotropie de g. Ces résultats ne nous permettent pas de préciser la symétrie de l'environnement de H°.

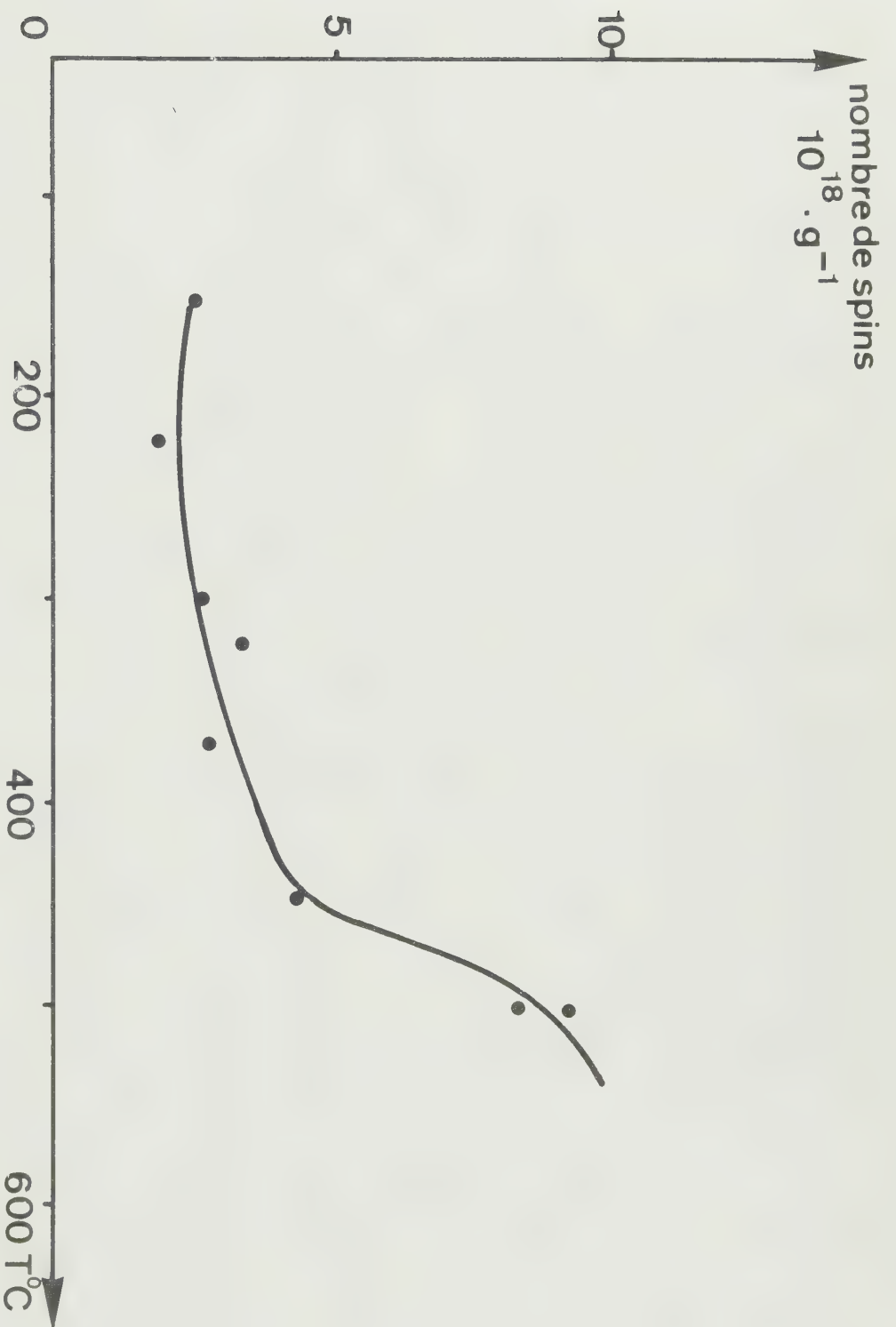


Figure 24 Variation de l'intensité du signal large en fonction de la température de calcination d'une zéolite Na₆(NH₄)₅₀Y.

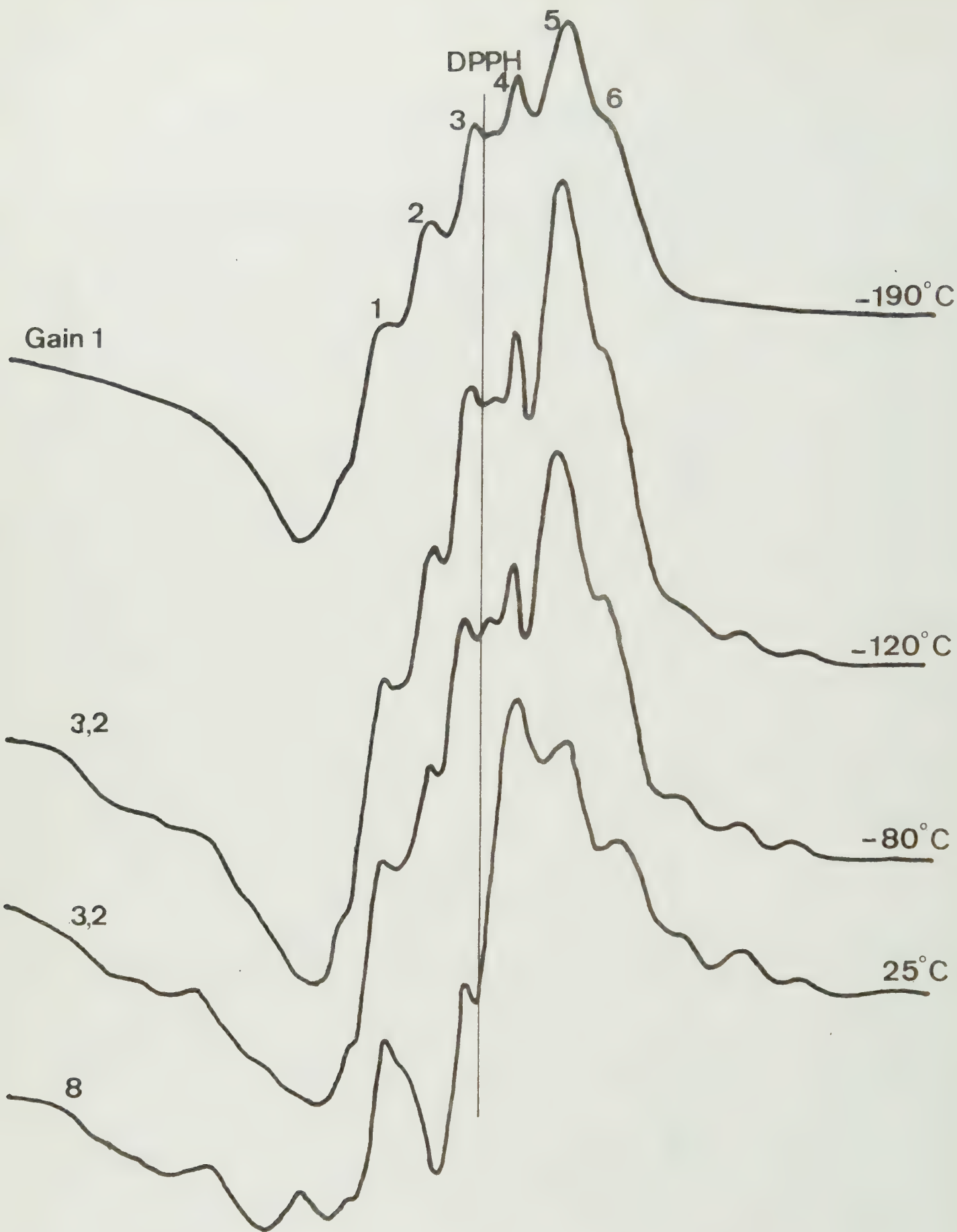


Figure 25 Evolution du signal central de la zéolite Na₆H₅₀Y calcinée à 400° C sous vide, en fonction de la température de réchauffement.

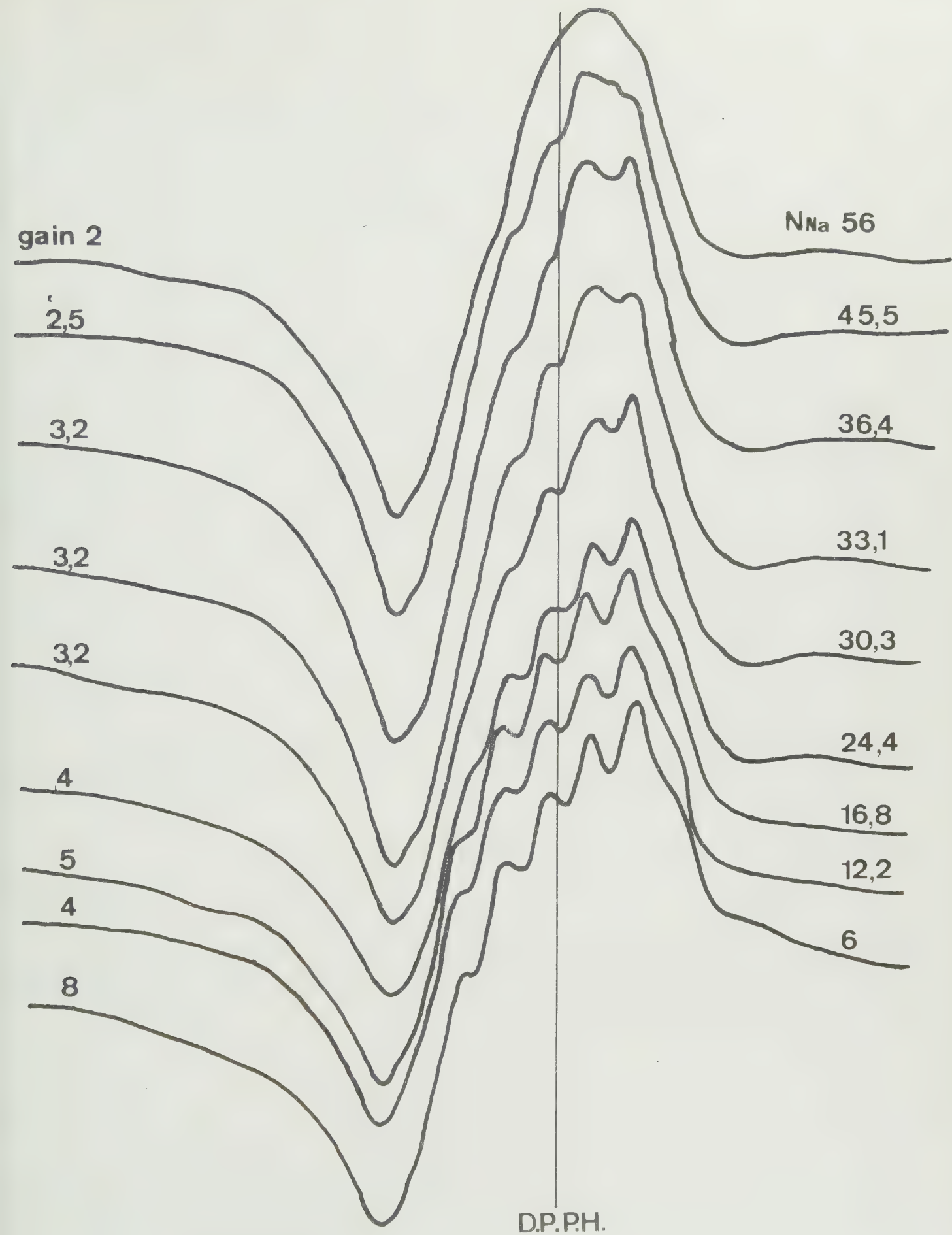


Figure 26 Evolution de la forme du signal central, d'une zéolite NaHY, en fonction du taux d'échange des ions sodium par des protons.

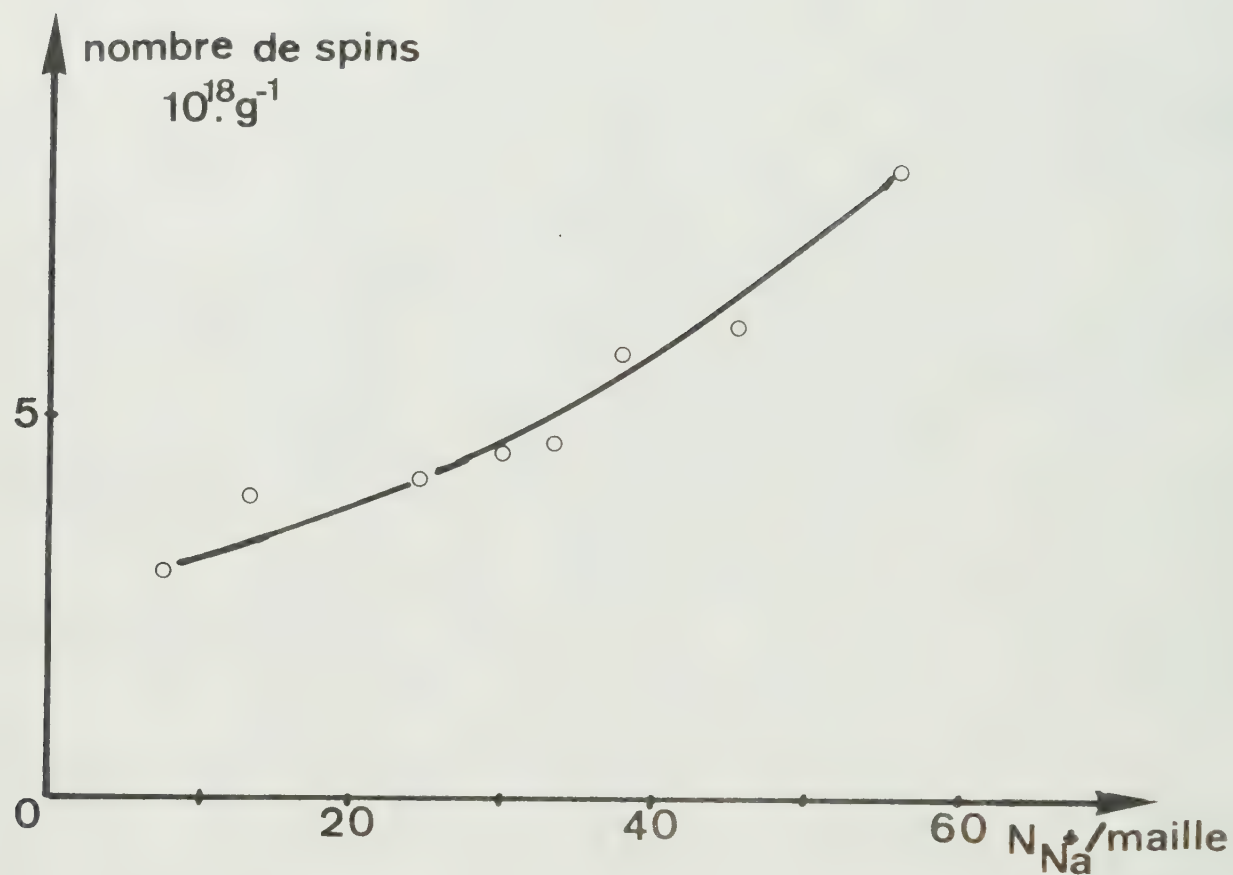


Figure 27 Variation de l'intensité du signal large, d'une zéolite NaHY, en fonction du taux d'échange des ions sodium par des protons

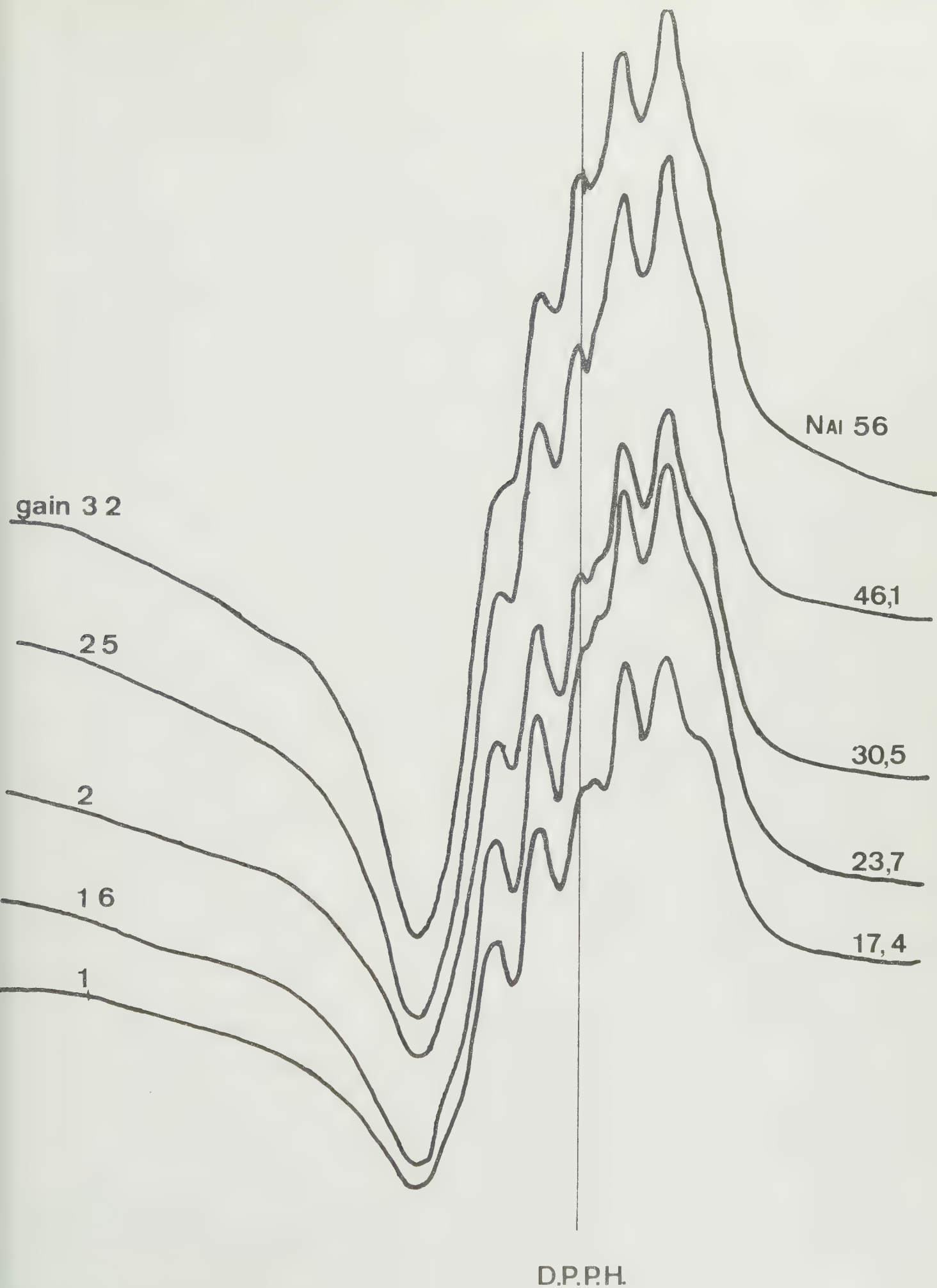


Figure 28 Evolution de la forme du signal central, d'une zéolite NaHY, en fonction de la teneur en alumine (zéolite initiale : $\text{Na}_6\text{H}_{50}\text{Y}$).

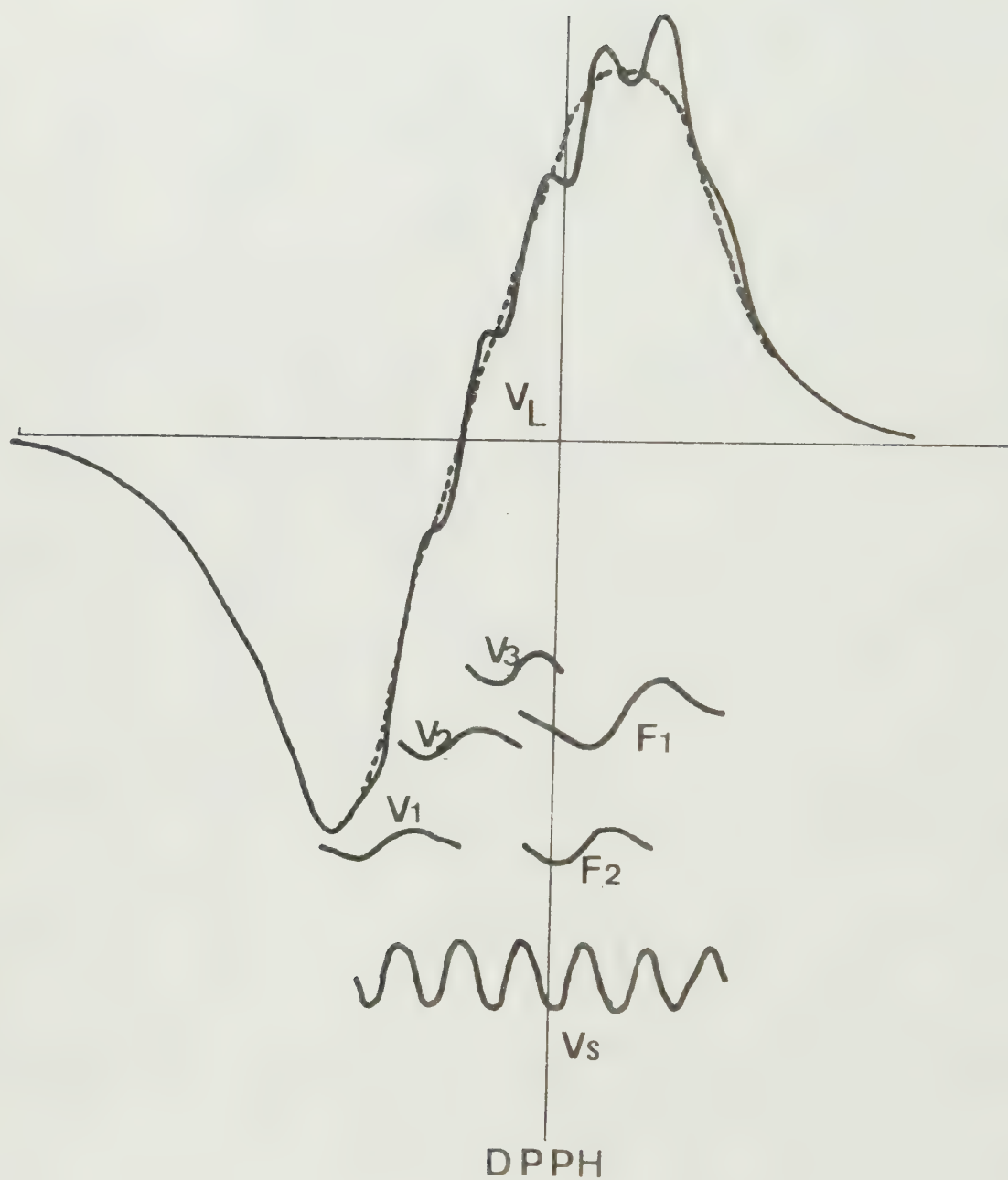


Figure 29 Construction du signal expérimental à partir des raies sous jacentes d'une zéolite NaHY irradiée.

b - Construction du signal central expérimental à partir des raies sous-jacentes :

Au cours des expériences précédentes, nous avons mis en évidence différents signaux qui ont été caractérisés par les paramètres R.P.E. suivants :

- Signal large ou V_L : $g_{app} = 2,0130$ et $2\Delta p = 38$ Gs
- Sextet ou V_S : $g_{app} = 2,0041$ et $a_{iso} = 7,5$ Gs
- Raie 1 ou V_1 : $g_{app} = 2,016$ et $2\Delta p = 10$ Gs
- Raie 2 ou V_2 : $g_{app} = 2,011$ et $2\Delta p = 6$ Gs
- Raie 3 ou V_3 : $g_{app} = 2,006$ et $2\Delta p = 5$ Gs
- Raie 4 ou F_2 : $g_{app} = 2,001$ et $2\Delta p = 6,5$ Gs
- Raie 5 ou F_1 : $g_{app} = 1,998$ et $2\Delta p = 8$ Gs

On constate sur la figure 29 que l'on peut reconstruire le spectre R.P.E. expérimental d'une zéolite NaHY avec une bonne précision, en effectuant point par point la somme des raies correspondant aux défauts : V_S , V_1 , V_2 , V_3 , F_2 et F_1 d'une part, et du signal large correspondant au défaut V_L d'autre part. Pour la construction, on a fait varier l'intensité des différentes raies, mais ni leur position ni leur largeur, jusqu'à obtenir un bon accord avec le spectre expérimental. La simulation d'un tel spectre eut été possible à l'aide d'un ordinateur. Cependant, le nombre des paramètres variables dont en particulier le nombre de raies, s'est avéré très élevé de sorte que nous avons préféré isoler les différentes raies à partir de l'expérience. De plus, nous avons constaté que l'intensité du signal large est environ 100 fois plus grande que celle résultant de la somme des autres signaux.

Nous avons pu également reconstruire, dans le cas des échantillons désaluminés ou déshydroxylés, les signaux expérimentaux à partir de ces sept défauts.

Avec ces données, il est possible de définir les évolutions des différents défauts en fonction des différents paramètres : rapport Si et Al, taux d'échange, température de traitement thermique.

Les variations des intensités du signal large en fonction de ces paramètres ont été déjà indiquées. Pour une zéolite NH_4Y , nous observons que lorsque la température de calcination croît entre 150 et 200°C, l'intensité des différents défauts (V_S , F_1 , F_2 , V_1 , V_2 et V_3) augmente, puis reste sensiblement constante pour des températures de traitement comprises entre 200 et 450°C. De plus, l'intensité des défauts, V_1 et V_2 , augmente avec la désalumination et celle

du défaut F_1 diminue très peu, alors que l'intensité du sextet reste quasi constante. Le nombre de tous les défauts (V_S , F_1 , F_2 , V_1 , V_2 et V_3) augmente en fonction du taux d'échange des ions sodium par les protons.

En conclusion, il apparaît qu'à partir des sept défauts que nous avons pu séparer, il est possible de reconstituer les signaux expérimentaux, et, à partir de ces données, évaluer les intensités respectives des différents défauts.

c - Interprétation et attribution des signaux :

La détermination des valeurs du seul facteur g des différents signaux ne permet pas de caractériser sans ambiguïté l'espèce correspondante mais elle apporte des renseignements, par comparaison avec $g_e = 2,0023$, si l'orbitale concernée présente un excès d'électrons ($g < g_e$, centre F) ou un déficit d'électron ($g > g_e$, centre V).

a) Etude du signal large ou V_L :

Ce signal a été caractérisé par $g_{app} = 2,0130$ et $\Delta H_{pp} = 38$ Gs. La valeur de $g > g_e$ et une saturation microonde difficile permettent d'attribuer le défaut considéré à un trou d'électron piégé par des ions oxygène du réseau, par analogie avec les signaux observés sur silices ⁽¹⁰²⁾, silices-alumines ⁽²⁾ et zéolites ⁽⁹⁷⁾. Nous avons observé, d'une part, que l'intensité de ce signal décroît de moitié environ quand on passe d'une zéolite initiale non échangée, $Na_{56}Y$, à une zéolite $Na_{650}Y$, et double quand on passe d'une zéolite $Na_{650}Y$ à une zéolite qui a perdu 69,5 % de sa teneur en alumine et d'autre part, que l'intensité de ce signal reste pratiquement constante sur la zéolite $NaHY$ calcinée entre 150 et 450°C puis augmente lorsque la température de traitement croît entre 450 et 500°C, domaine de température où commence la déshydroxylation du solide et où la quantité de l'hydrogène atomique diminue.

Or, dans la zéolite initiale, NaY , on a des oxygène pontant entre un aluminium et un silicium et d'autres entre deux silicium selon les schémas :

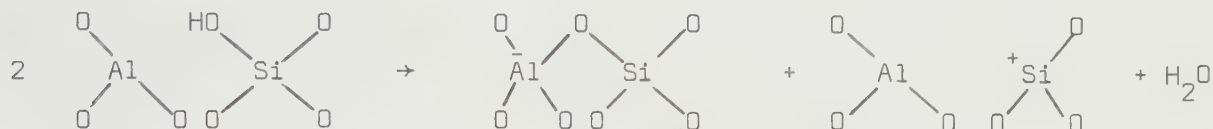


Quand on remplace des ions sodium par les protons, on admet généralement que l'on a équilibre entre



c'est-à-dire que par introduction de protons dans le solide, le nombre d'oxygène pontant entre Si et Al diminue.

De plus, la déshydroxylation de la zéolite NaHY, entre 450 et 500°C, se fait suivant le mécanisme :



et fait augmenter le nombre des atomes d'oxygène pontant entre Si et Al par rapport à celui qui se trouve dans le solide non déshydroxylé.

Ceci nous conduit à attribuer le signal large à deux défauts distincts attribuables à un trou d'électron localisé dans l'orbitale libre p_z d'un oxygène pontant entre un Si et un Al (centre V_{L1}) ou entre deux Si voisins (centre V_{L2}) suivant les schémas :



et dont les spectres R.P.E. sont analogues.

En effet, dans le cas d'une zéolite initiale NaY non échangée, calcinée à 400°C sous vide puis irradiée à 77°K, les deux défauts V_{L1} et V_{L2} sont en nombre approximativement égal (56 entités de V_{L1} et 40 entités de V_{L2} par maille). Par échange des ions Na^+ par H^+ le nombre de centres V_{L2} ne varie pas par rapport à celui de la zéolite initiale, alors que le nombre de centres V_{L1} diminue.

Effectivement, nous avons signalé (chapitre III) que H^0 devait être piégé près d'un centre V_L qui lui a donné naissance et, qu'au cours du réchauffement, il devait se recombinaison avec ce centre pour redonner le solide de départ. Ce centre V_L peut être assimilé aux centres V_{L1} car l'irradiation des groupes $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ conduit uniquement aux défauts V_{L2} sans formation de H^0 .

De plus, seule une fraction des H^0 , susceptibles d'être libérés par irradiation à 77°K, est piégée, l'autre devant se recombinaison avec les centres V_{L1} pour redonner l'entité de départ. La recombinaison dépendrait de la constante d'équilibre de la réaction :



Ainsi, le nombre de centres V_{L1} doit être égal au nombre d'hydrogène atomique piégé et, par conséquent, il sera d'autant plus faible que le nombre de H^O sera faible. Effectivement, lorsque le sodium est échangé par d'autres cations (Ca, La), on a observé que la quantité d'hydrogène atomique piégé est très faible et on constate (fig. 30) que le nombre de centres $V_{L1} + V_{L2}$ est plus faible que pour l'échantillon NaHY, alors qu'il est plus grand sur une zéolite échangée par des ions K^+ , la quantité de H^O piégé étant plus élevée dans ce cas.

Dans le cas de la désalumination du solide, certains auteurs ⁽⁵⁵⁾ ont admis qu'il y a création d'une lacune à la place de l'aluminium extrait. Par contre, d'autres auteurs ⁽⁵⁶⁾ ont observé, par étude aux rayons X, que le facteur d'occupation dans le réseau est toujours égal à l'unité, ce qui s'expliquerait par la migration de certains atomes de Si du réseau vers les lacunes formées par extraction d'atomes d'aluminium. En se basant sur cette deuxième hypothèse, il y aura augmentation du nombre de centres V_{L2} et légère diminution de celui des centres V_{L1} , puisque seule une fraction des groupes $Si-O-Al$, régie par la constante d'équilibre de recombinaison entre H^O et V_{L1} , conduit à un défaut paramagnétique. La désalumination du solide doit donc se traduire par une augmentation du signal large puisque le nombre de centres est ramené à l'unité de masse.

Dans la déshydroxylation, le nombre de défauts V_{L2} ne varie pas, alors que celui des centres V_{L1} croît puisqu'il y a augmentation des pontages entre les atomes de Si et Al.

En conclusion, ces résultats semblent confirmer que le signal large caractérisé par $g_{app} = 2,0130$ et $\Delta H_{pp} = 38$ Gs est dû à un trou d'électron piégé sur un atome d'oxygène pontant entre un atome de Si et Al (V_{L1}) ou entre deux atomes de Si (V_{L2}).

β) Etude du sextet ou V_S :

Nous avons caractérisé ce sextet par un facteur $g_{app} = 2,0041$ et une séparation hyperfine de 7,5 Gs environ. La largeur pic à pic de chaque raie est d'environ 4 Gs. Ces paramètres R.P.E. sont comparables mais légèrement différents de ceux obtenus sur silice-alumine ⁽²⁾. La structure hyperfine est due à l'interaction de l'électron célibataire avec un noyau de spin nucléaire $I = 5/2$ qui n'est autre que celui de Al, un des constituants principaux de la zéolite. Notons que la valeur de g_{app} est supérieure à celle de l'électron libre et que ce signal se sature difficilement quand on augmente la puissance hyperfréquence. Ce signal doit donc correspondre à un trou d'électron piégé.

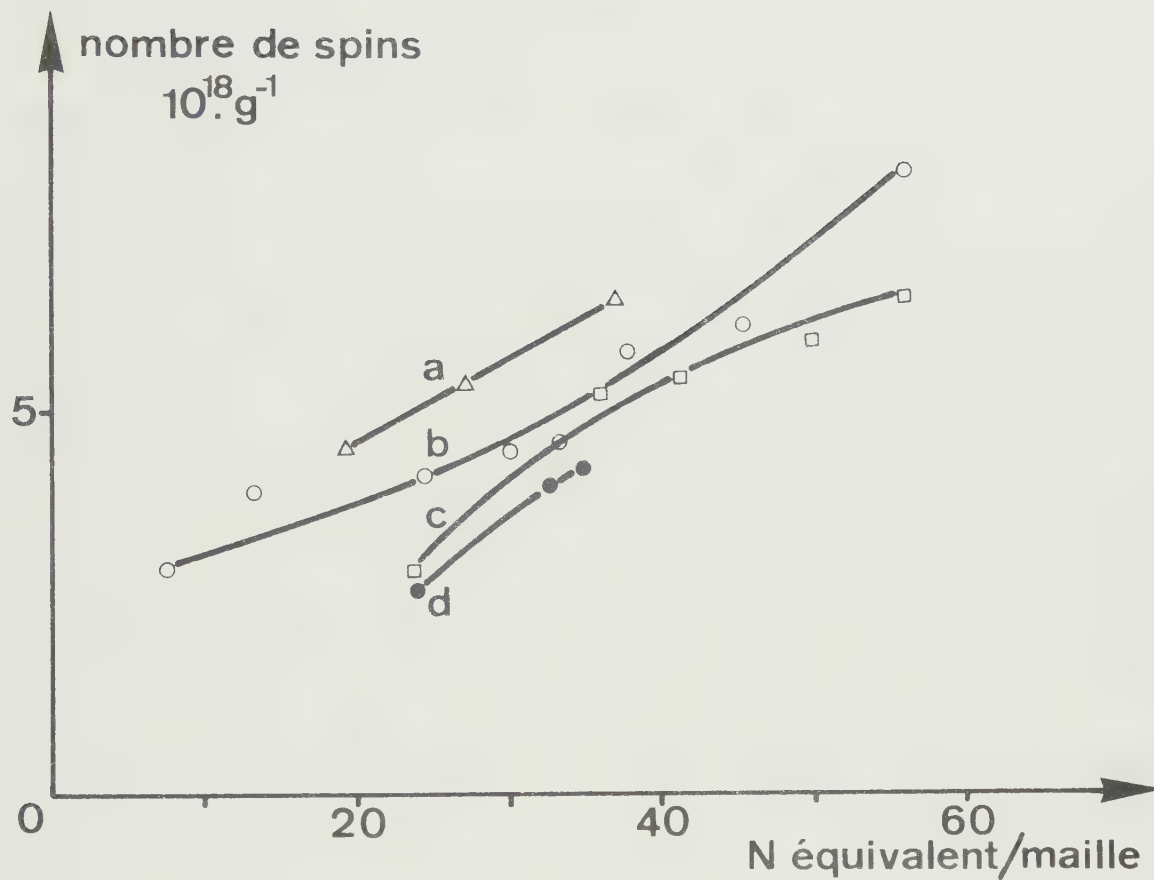
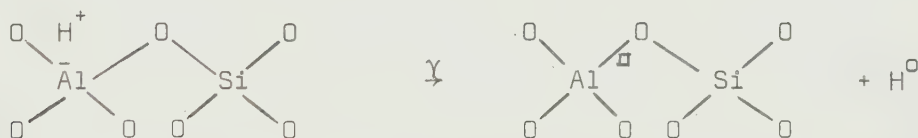


Figure 30 Variation des concentrations de spins en fonction de taux d'échange des cations par des protons.

- (a) - Zéolite KHY.
- (b) - Zéolite NaHY.
- (c) - Zéolite CaHY.
- (d) - Zéolite LaHY.

Nous avons indiqué précédemment (chapitre IV, § B 1 b) que le sextet aurait pu faire partie du signal large et provenir en particulier d'une structure hyperfine plus ou moins résolue. Cette résolution dépendrait de la concentration des espèces paramagnétiques, étant liée à la présence en quantités variables d'atomes à spins nucléaires non nuls en interaction avec le défaut. Une anisotropie hyperfine s'ajoutant à une anisotropie forte de g devrait conduire à des raies également espacées pour chaque valeur principale de g et centrées sur cette valeur de g . Si le défaut présente trois valeurs de g , on devrait théoriquement observer 18 raies dues à l'aluminium ($I = 5/2$). Si on n'en observe que six, on peut admettre aussi que la résolution soit possible pour une valeur principale de g et non pour les deux autres. Dans le cas présent, on a pu mettre en évidence 6 raies centrées à $g = 2,0041$. Cette valeur n'étant égale à aucune des trois valeurs observées pour le signal large ($g_{//} = 2,0221$, $g_{\perp} = 1,9986$ et $g_{app} = 2,0130$), ce dernier signal doit être indépendant du sextet.

Griffith et coll. ⁽¹⁰³⁾ ont obtenu un sextet dû à une impureté d'aluminium du réseau de monocristaux de quartz et de paramètres R.P.E. : $g_{//} = 2,06$, $g_{\perp} = 2,00$, $c_{//} = 5,1$ Gs et $c_{\perp} = 6,0$ Gs. Reprenant ces valeurs O'Brien ⁽¹⁰⁴⁾ a proposé le schéma suivant :



l'électron célibataire étant localisé dans la liaison Al-O de l'aluminium tétracoordonné. La charge négative de Al^- peut être compensée par NH_4^+ , Na^+ , etc.

Dans le cas de la zéolite, il semble très difficile d'attribuer le sextet à un défaut de ce type. En effet, le nombre de ces défauts devrait être assez important et sensiblement du même ordre que les défauts V_{L1} ou V_{L2} déjà définis. Nous observons en fait que l'intensité du sextet est faible comparativement à celle de V_{L1} ou V_{L2} . Aussi, il nous a semblé logique d'attribuer ce signal à un centre V_S localisé sur des impuretés aluminiques ou sur certains aluminium en bout de chaîne. Nous pourrions schématiser ainsi ce défaut : $Al-\overset{\square}{O}$, l'interaction hyperfine étant faible comparativement à celle que l'on devrait observer si l'électron était localisé sur l'atome d'aluminium ⁽¹⁰⁵⁾.

γ) Etude des signaux F_1 et F_2 :

Les défauts F_1 et F_2 sont identiques à ceux obtenus sur silice-alumine ⁽²⁾ ; ils correspondent à des centres F puisque leur facteur g est

inférieur à celui de l'électron libre ($g_{F_1} = 1,998$ et $g_{F_2} = 2,001$) et leur saturation microonde aisée.

Le défaut F_1 a été relié à un atome d'aluminium ionisé. Ceci est en accord avec la diminution observée de l'intensité du signal F_1 au cours de la désalumination de la zéolite, cependant aucune interaction hyperfine n'a été observée. Le défaut F_2 peut être comparé au centre E'_1 observé sur silice (lacune d'oxygène ayant piégé un électron) ⁽²⁾.

) Etude des signaux V_1 , V_2 et V_3

Les deux signaux V_2 et V_3 correspondent à deux défauts dont les propriétés sont assez voisines ($g_{V_2} = 2,011$ et $g_{V_1} = 2,006$). Les signaux analogues ont été observées sur les échantillons de silice et silice-alumine ⁽²⁾ et ont été attribués à des trous d'électrons piégés dans les tétraèdres de silice contenant soit un oxygène pontant et trois non pontants (V_2), soit deux oxygènes pontants et deux non pontants (V_3) ⁽¹⁰⁶⁾. C'est la raison pour laquelle on distingue mieux les défauts correspondants lorsqu'on désalumine les zéolites puisque la teneur en silice croît.

Enfin, le défaut V_1 a été attribué à un trou d'électron piégé puisque son facteur g (2,016) est très supérieur à g_e et que son signal R.P.E. se sature difficilement. De plus, l'intensité de ce signal augmente au cours de la désalumination de la zéolite, donc, il pourrait être lié à la silice.

3 - Etude du signal obtenu à des températures supérieures à 500°C

La figure 31 représente le signal central obtenu sur un échantillon calciné à 600°C puis irradié à 77°K. Nous observons alors qu'au spectre précédent, obtenu entre 150 et 500°C, se superpose un signal bien résolu présentant 12 raies séparées de 10 Gs. Le défaut correspondant reste stable après réchauffement de l'échantillon jusqu'à la température ambiante alors que les autres défauts disparaissent.

Ce signal est également obtenu après calcination de la zéolite et irradiation à température ambiante. Il présente 12 raies dues à une structure hyperfine qui ne correspond à aucune des combinaisons possibles avec des noyaux de spins non nuls présents dans le solide ($I_H = 1/2$, $I_{Na} = 3/2$ et $I_{Al} = 5/2$).

Nous avons enregistré le spectre en bande Q (34.500 MHz) et obtenu 16 raies bien résolues de séparation 10 Gs (fig. 32). Le dépouillement de ce signal permet de considérer que ce spectre est composé de 11 raies hyperfines dédoublées par une anisotropie axiale de g telle que $g_{//} = 2,0125$, $g_{\perp} = 2,0030$, $g_{moy} = 2,0062$ et $a_{Al} = 10$ Gs.

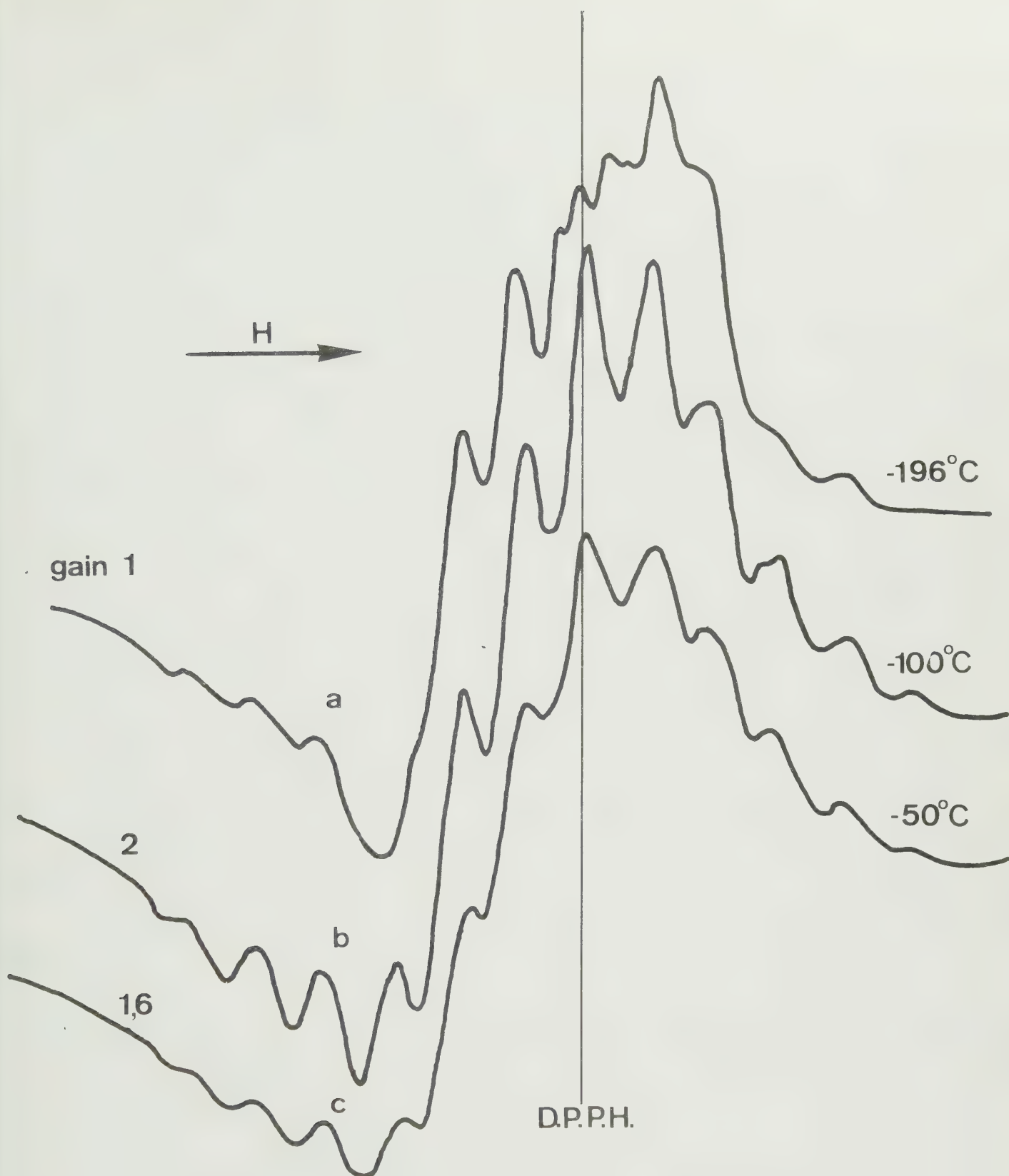


Figure 31 Formes du signal central obtenus sur une zéolite $\text{Na}_6(\text{NH}_4)_{50}\text{Y}$ calcinée sous vide à 600°C .
 (a) - enregistré à -196°C .
 (b) et (c) - enregistré à -196°C après réchauffement de l'échantillon.

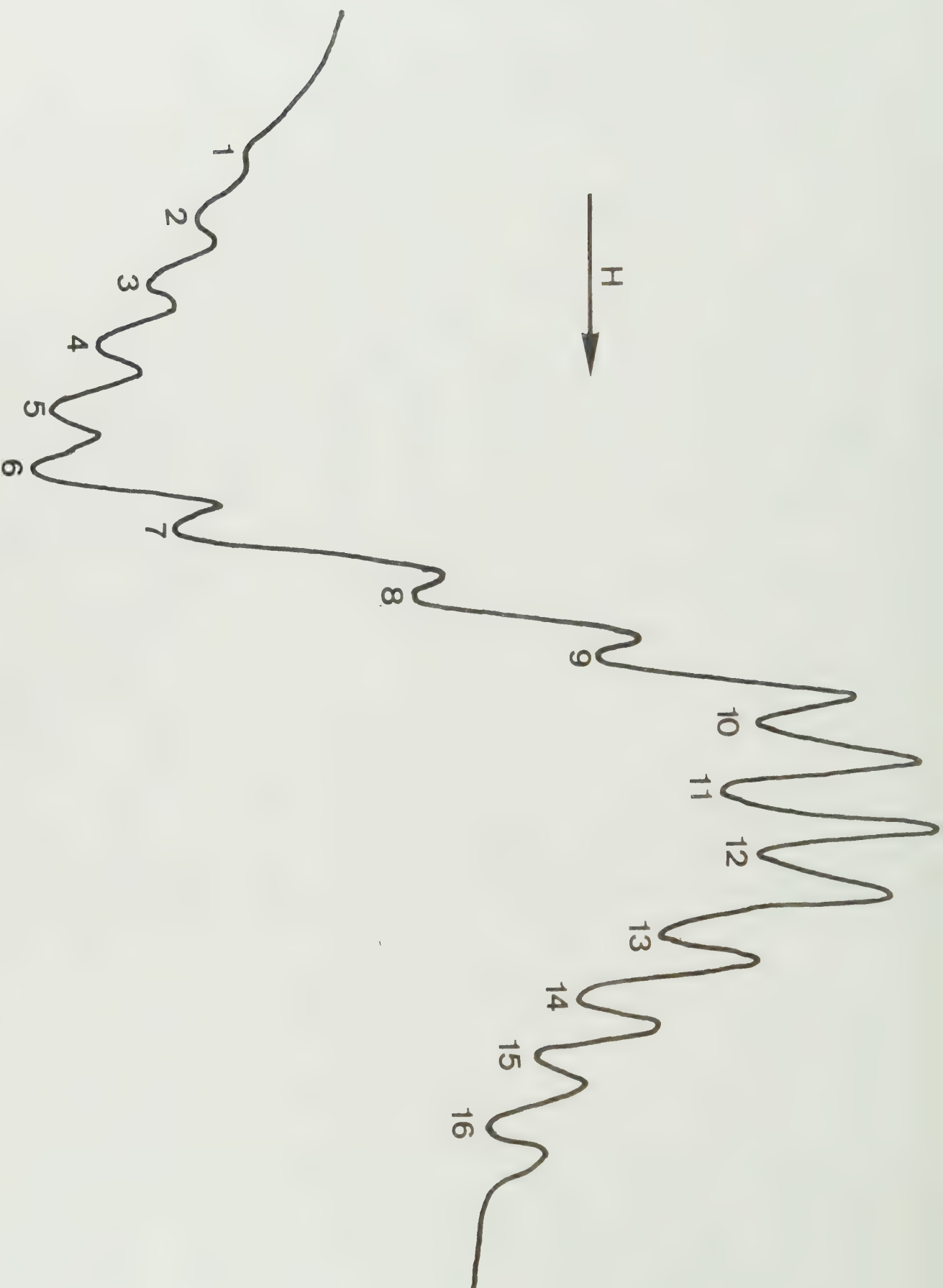


Figure 32 Enregistrement en bande Q (34500 MHz) du signal central obtenu sur une zéolite $\text{Na}_6(\text{NH}_4)_{50}$ Y calcinée à 600° C sous vide.

Ce signal se sature difficilement quand on augmente la puissance hyperfréquence et les valeurs de g sont supérieures ou voisines de g_e . Il correspond donc à un centre V placé dans un environnement de symétrie axiale et tel que l'électron soit couplé de façon égale sur deux atomes d'aluminium.

Nous avons donc deux possibilités : soit un défaut de type $\text{Al}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}}-\text{Al}$, que nous n'avons jamais observé sur les alumines, soit un défaut de type $\text{Al}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}}-\text{Al}$, donnant un signal à 6 raies égales quand le défaut est bien dispersé dans le solide et un signal à 11 raies quand deux défauts sont en interaction d'échange forte créant un état triplet. Notons, de plus, que la structure hyperfine s'observe d'autant mieux que la température de mesure est plus basse, ce qui est probablement lié au mouvement de l'électron dans le défaut. De plus, dans quelques cas particuliers d'irradiation à la température ambiante, nous avons obtenu un signal isotrope à 6 raies d'égales intensités avec $a_{\text{Al}} = 9,5 \text{ Gs}$ et $g = 2,0046$. Il semble donc que la deuxième possibilité soit la plus probable.

Le défaut observé n'apparaît que lorsque le solide est traité au-dessus de 400°C sous une pression de 160 torr d'oxygène, c'est-à-dire en atmosphère confinée avant d'être désorbé à la même température. En effet, après calcination directe à 600°C sous vide, nous n'avons pas observé le signal à 12 raies, mais seulement le spectre sous-jacent étudié précédemment (chapitre IV, paragraphe B). Selon Kerr ⁽¹⁰⁷⁾, un traitement en présence d'eau provoque une migration d'atomes d'aluminium hors du réseau. Un traitement à la soude (N/10) élimine l'alumine isolée après le traitement et effectivement, le filtrat obtenu contient de l'alumine. Le résidu solide présente les mêmes propriétés, en particulier de stabilité thermique, que celle des zéolites désaluminées par un traitement à l'E.D.T.A., comparativement à une zéolite NaHY qui est moins stable.

Il apparaît donc que le traitement standard au-dessus de 500°C , conduise à la transformation partielle du solide en zéolite dite "ultrastable". On distingue d'une part, l'évolution des défauts dans un même solide en fonction de la température de calcination, d'autre part, l'apparition d'un nouveau défaut lié à la migration d'alumine du réseau.

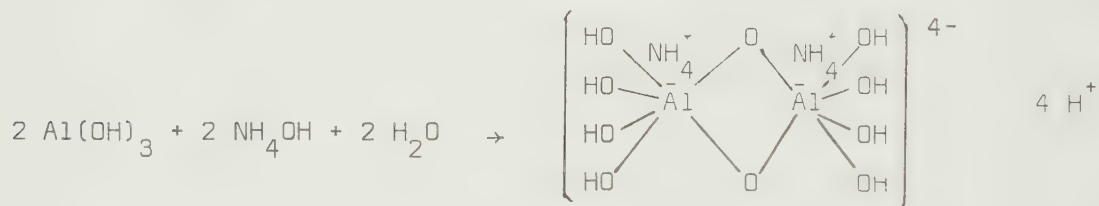
Pour des températures de calcination supérieures à 500°C , nous avons constaté que le nombre des défauts attribués à V_1 ou V_2 augmente alors que celui des défauts V_L ou V_3 reste quasi constant.

Pour élucider la nature du nouveau défaut que nous avons mis en évidence et qui semble lié à la migration d'alumine, nous avons traité la zéolite NaHY en atmosphère confinée. Nous avons alors obtenu un signal à 12 raies très intense tandis que le rendement en H^0 est environ 10 fois plus grand que pour la zéolite traitée normalement.

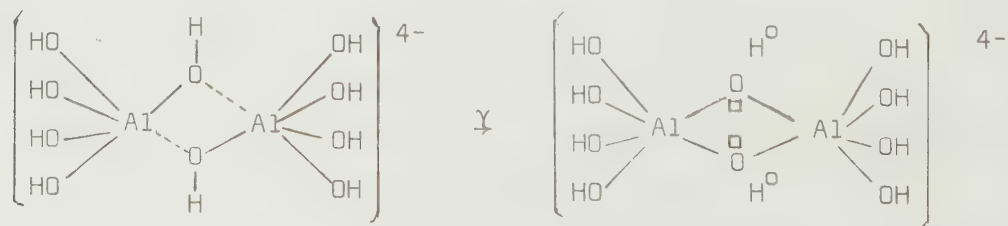
Pour déterminer la localisation du défaut, c'est-à-dire s'il appartient à la zéolite désaluminée obtenue ou à l'alumine qui a migré par le traitement en atmosphère confinée, nous avons étudié la zéolite précédente après dissolution de l'alumine par la soude (N/10) et nous avons observé que le signal à 12 raies a disparu. Le défaut observé est lié à l'alumine de migration. Il apparaissait alors intéressant de savoir si la zéolite ultrastable ainsi obtenue était identique à une zéolite ultrastable obtenue par désalumination à l'E.D.T.A. On a constaté que, pour la zéolite désaluminée par l'E.D.T.A., traitée à 600°C en atmosphère confinée, il y a migration d'autant d'alumine que pour la zéolite NaHY de départ. On peut dire que les deux traitements, atmosphère fermée ou E.D.T.A., n'éliminent pas le même type d'alumine.

Pour essayer d'élucider le mécanisme de migration de l'alumine par le traitement en atmosphère confinée, nous avons traité une zéolite NaHY à 400°C en atmosphère contrôlée. Nous avons constaté qu'en atmosphère soit d'oxygène, soit d'eau, ou encore d'ammoniac, le signal à 12 raies n'apparaît pas et très peu d'alumine est extraite. Par contre, l'atmosphère d'ammoniac et d'eau favorise l'apparition du défaut et la migration d'alumine.

Si l'on reprend le schéma de déshydroxylation de Kerr, il y a migration de $Al(OH)_3$ sous l'effet de la vapeur d'eau, mais ce schéma est incomplet. On sait que l'hydroxyde d'aluminium est amphotère et qu'en milieu basique, il peut se former un aluminate d'ammonium qui se dimérise selon le schéma suivant (108, 109) :



Par traitement thermique, on obtiendrait un acide aluminique mono ou dimérisé cristallisé dont la structure rappelle celle des zéolites NaHY.



Par irradiation γ , on obtient alors un centre V présentant une structure hyperfine due à l'interaction de l'électron avec deux atomes d'aluminium équivalents et des atomes d'hydrogène, ce qui correspond bien aux résultats expérimentaux.

En conclusion, on peut dire que la R.P.E. nous a permis, d'une part, de mettre en évidence l'influence des conditions de traitement d'un solide, d'autre part, de proposer un mécanisme de migration de l'alumine.

B. REACTIVITE DES DEFAUTS PARAMAGNETIQUES

Nous venons de différencier plusieurs défauts dans la zéolite Y calcinée à différentes températures, puis irradiée à 77°K. Dans le but de confirmer la nature de ces défauts et leur réactivité chimique, nous avons fait agir, à la température de l'azote liquide, des composés tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'oxyde de carbone et le bioxyde de carbone.

1 - Action de l'hydrogène

L'introduction, sous pression croissante, d'hydrogène sur un échantillon NaHY, calciné à 400°C sous vide avant l'irradiation à 77°K conduit à une diminution importante de l'intensité du signal central (1 à 0,5) sans affecter sa forme. Cette diminution est encore plus importante (diminution de 10 à 1) lorsque l'irradiation a eu lieu en présence d'hydrogène.

Il semble donc que l'hydrogène, réducteur puissant, introduit après ou avant irradiation, réduise les centres V_L ou les sites diamagnétiques susceptibles de former ces centres V_L sous irradiation. Il est possible aussi que l'hydrogène réduise les centres V_{L2} ($\text{Si} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \square \end{array} \text{Si}$) sans toucher aux centres V_{L1} déjà en équilibre avec l'hydrogène atomique. Les rapports d'intensités des signaux sont, en effet, tout à fait compatibles avec ceux correspondant aux deux types de défauts.

2 - Action de l'oxygène

L'oxygène a été introduit, sous des pressions croissantes, sur des échantillons $\text{Na}_{650}\text{H}_50\text{Y}$ calcinés sous vide à 400°C puis irradiés à 77°K (fig. 33). On constate que le signal central disparaît progressivement au profit d'un signal complexe correspondant à la superposition de plusieurs signaux. En comparant les signaux c et d de la figure 33, on constate que sous un torr d'oxygène, un des signaux est masqué, ce qui permet d'identifier deux des signaux initiaux par les paramètres g suivants :

$$\text{I} : g_x = 1,9975 ; g_y = 2,002 \text{ et } g_z = 2,021$$

$$\text{II} : g_x = 1,9995 ; g_y = 2,0015 \text{ et } g_z = 2,032.$$

L'espèce correspondant au signal II est plus facilement masquée par l'oxygène que celle correspondant à I, c'est-à-dire plus accessible à l'oxygène. Lunsford et coll. ⁽¹¹⁰⁾, observant un effet analogue de l'oxygène sur les espèces O_2^- adsorbées sur zéolite CaY, concluent que les espèces non accessibles sont situées dans la cage sodalite et les autres dans la supercage.

Les signaux précédents sont différents de ceux obtenus lors de l'introduction d'oxygène sur une zéolite initiale NaY non protonée. En effet, nous avons obtenu :

$$I^o : g_x = 1,9985 ; g_y = 2,0015 \text{ et } g_z = 2,0072$$

$$II^o : g_x = 1,9985 ; g_y = 2,0015 \text{ et } g_z = 2,0054.$$

Les différentes espèces oxygène susceptibles d'être formées sont : soit les espèces ioniques O^- , O_2^- , O_3^- ou O_2^+ , soit des radicaux peroxydes (liaison covalente avec le site) de type S-O-O[•], soit un composé intermédiaire entre une forme ionique et une forme covalente. Récapitulons les résultats obtenus pour différents solides (tableau 8).

TABEAU VIII

Paramètres g des espèces ioniques de l'oxygène.

Espèce	Matrice	g_x	g_y	g_z	$\Delta(\text{eV})$	réf.
O^-	MgO	2,0016	2,0016	2,041	-	(111)
O^-	TiO ₂	2,002	2,009	2,020	-	(112)
O_2^-	SiO ₂	2,0022	2,0068	2,024	1,27	(118)
O_2^-	Al ₂ O ₃	-	-	2,030	1,61	(119)
O_2^-	MoO ₃ /SiO ₂	2,0046	2,0098	2,017	1,87	(120)
O_2^-	BaY	2,0046	2,0090	2,057	0,57	(117)
O_3^+	MgO	2,0014	2,010	2,017	-	(111)
O_2^+	KCl	2,003	2,010	2,042	-	(121)

L'ion O_2^- a beaucoup été étudié ⁽¹¹³⁻¹¹⁶⁾. Un tel ion placé dans un cristal ou adsorbé à la surface d'un solide est soumis au champ cristallin créé par l'environnement qui a pour effet de lever la dégénérescence des orbitales π

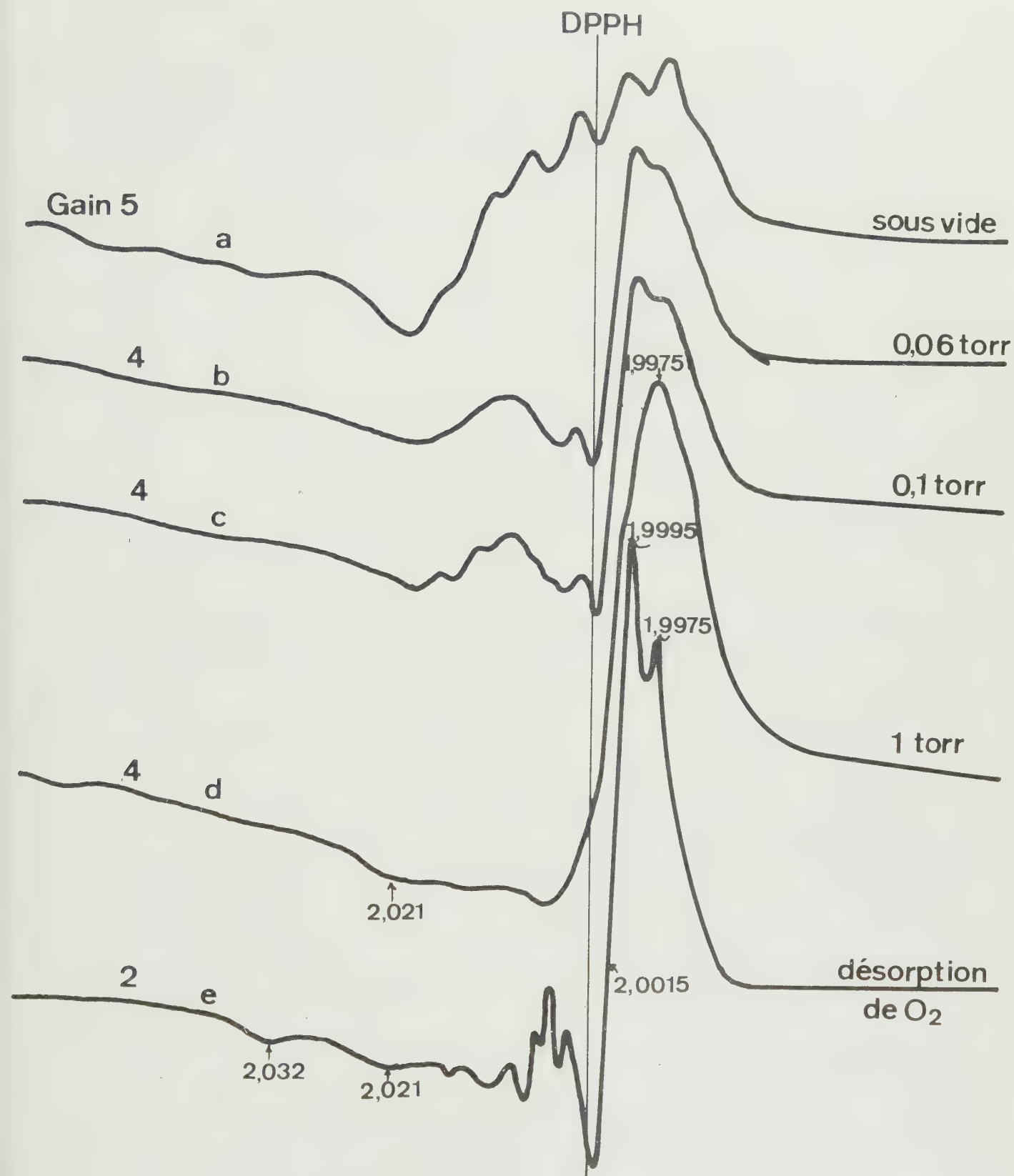


Figure 33 Evolution de la forme du signal central, d'une zéolite NaHY, en fonction de la pression d'oxygène introduite sur un échantillon calciné sous vide puis irradié à 77° K.

S'il n'est pas possible de trancher de façon absolue entre les espèces O_2^- et O_2^+ , il est néanmoins légitime de conclure qu'il y a deux sites d'adsorption, l'un contenant des ions Al^{3+} et l'autre des ions Si^{4+} , ce qui confirme notre interprétation des centres V_{L1} et V_{L2} .

L'écart des valeurs de g_{zz} , observées sur la zéolite initiale NaY non échangée, par rapport à celles de NaHY, peut être expliqué conformément à la théorie précédente par le fait que l'espèce oxygène sera dans ce cas en interaction à la fois avec les ions Na^+ , Al^{3+} et Si^{4+} . En effet, une interaction pure entre O_2^- et Na^+ conduit à : $g_{zz} = 2,113$ ⁽¹¹⁷⁾ alors que les valeurs g_{zz} obtenues sur NaY (2,072 et 2,054) sont des valeurs intermédiaires respectivement entre 2,032 et 2,113 et 2,021 et 2,113.

En conclusion, nous avons montré que les centres V_L obtenus après irradiation de la zéolite NaHY, calcinée à 400°C sous vide, sont des sites d'adsorption de l'oxygène et conduisent vraisemblablement à la formation d'ions O_2^+ ou O_2^- . Nous avons mis en évidence qu'il y a au moins deux sites distincts d'adsorption V_{L1} et V_{L2} dont l'un (V_{L1}) est plus accessible à l'oxygène que le second.

3 - Action de l'oxyde de carbone

L'introduction d'oxyde de carbone, après irradiation, sur des échantillons de zéolite NaHY, calcinés à 400°C sous vide, entraîne une légère diminution d'intensité du signal central pour de faibles pressions de CO (inférieures à 1,2 torr) et une modification nette pour des pressions plus fortes. On constate que le signal central a été remplacé par un spectre fortement anisotrope (fig. 34). Quand on réchauffe l'échantillon, la forme de ce signal varie et à la température ambiante, on observe un signal quasi symétrique et intense caractérisé par un facteur $g_{app} = 2,0010$ et $\Delta H_{pp} = 8,3$ Gs. Ce signal n'apparaît qu'après introduction de CO, mais ne se sature pas en augmentant la puissance hyperfréquence. En utilisant ^{13}CO , au lieu de ^{12}CO , nous avons pu attribuer ce signal à un radical CO^+ . En soustrayant, point par point, ce signal du spectre obtenu après désorption de CO, on obtient un signal anisotrope (fig. 35, tableau 9) correspondant à un radical placé dans une symétrie uniaxiale. Il peut être comparé avec celui obtenu par d'autres auteurs (tableau 9) et attribué au radical CO^+ .

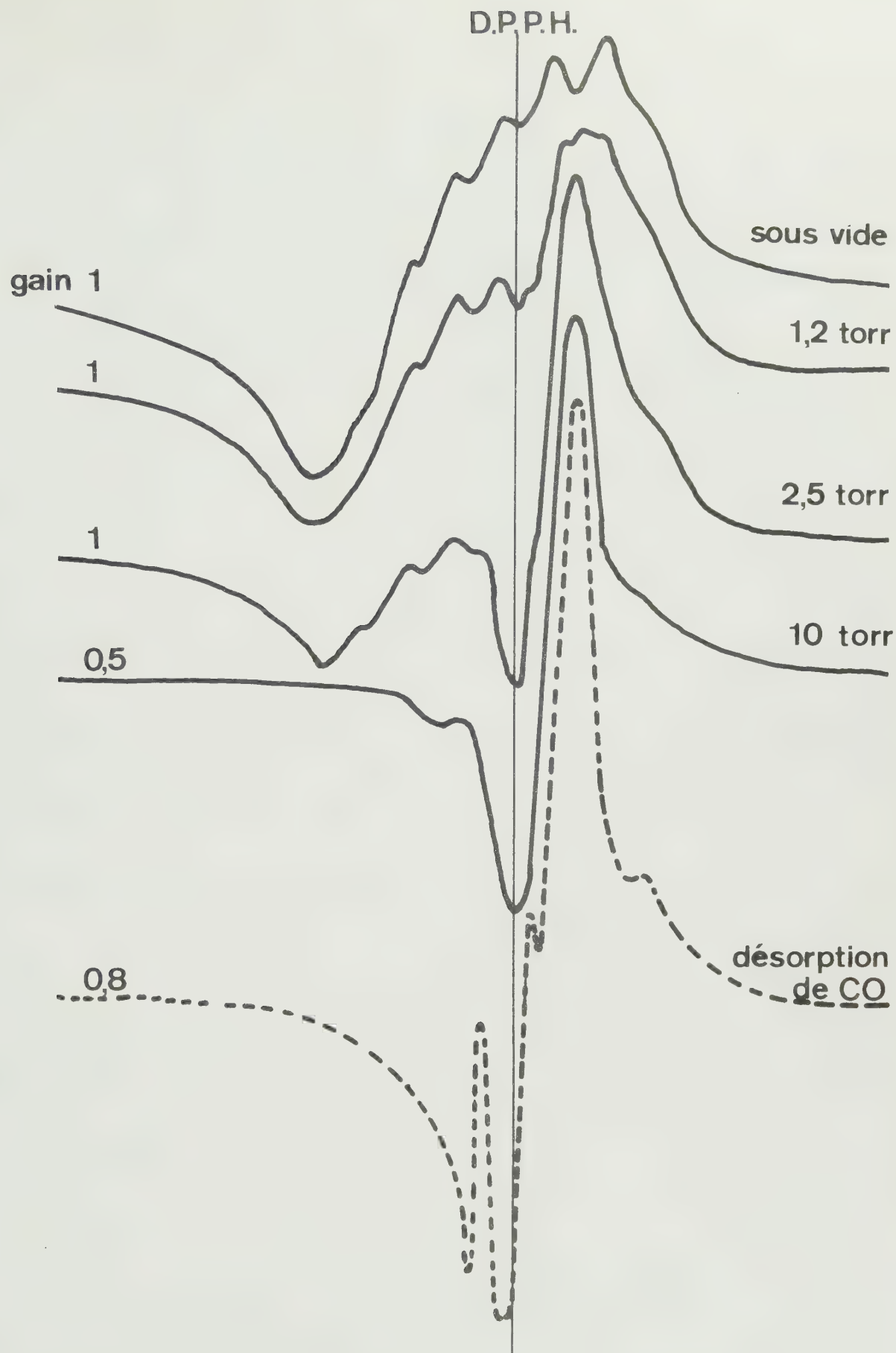


Figure 34 Evolution de la forme du signal central, d'une zéolite NaHY, en fonction de la pression de CO introduite sur un échantillon calciné sous vide puis irradié à 77° K

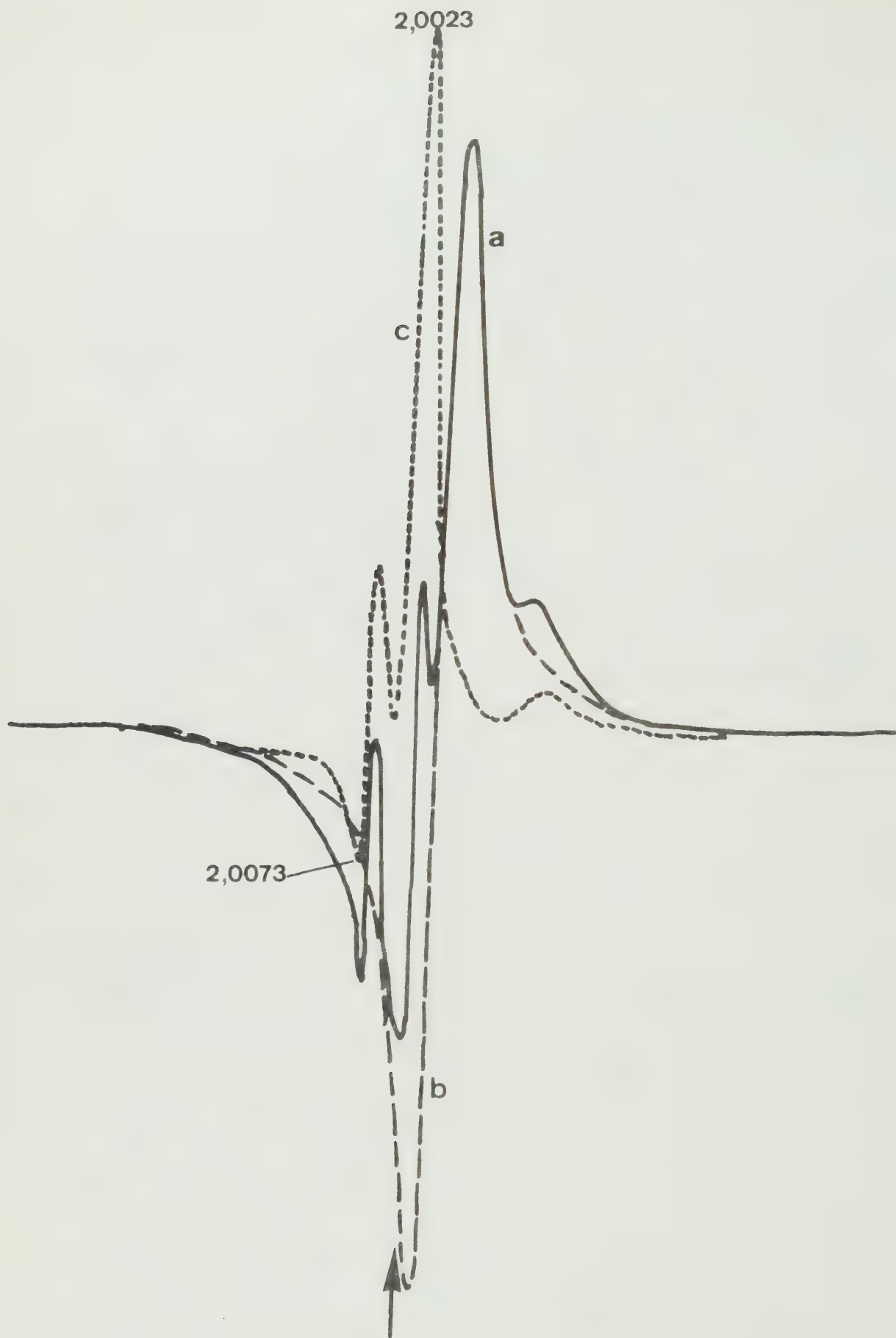


Figure 35 (a) - signal expérimental enregistré à 77° K en présence de 10 torr de CO puis désorbé (échantillon $\text{Na}_6 \text{H}_{50} \text{Y}$, 400° C)
 (b) - signal enregistré après réchauffement de l'échantillon à 25° C
 (c) - signal résidu des deux premiers et attribué au radical CO

TABLEAU IX

Paramètres du radical $\text{CO}^\bullet$ adsorbé sur différents solides

Matrices	$g_{//}$	$g_{\perp}$	réf.
CO sur MgO	2,0055	2,0021	(122)
CO sur sil.alu.	2,0065	2,0020	(4)
CO sur NaHY	2,0073	2,0023	nos résultats

L'anisotropie uniaxiale du signal obtenu est en accord avec la linéarité du radical $\text{S-C-O}^\bullet$. De plus, si $g_{\text{moy}} > g_e$, Symons (123) admet que l'état excité du radical se produit quand un électron de plus faible énergie s'apparie avec l'électron célibataire. Or, dans l'étude des métaux carbonyles, on postule (124) qu'il y a transfert d'un électron de l'orbitale σ libre du carbone vers le métal, puis du métal à l'orbitale π antiliante. Reprenant cette hypothèse, Lunsford (122) suggère que lors de l'adsorption de CO sur MgO, il y a transfert de deux électrons de l'orbitale σ du carbone au site tandis que ce même site fournit un électron à l'orbitale π antiliante. Cette interprétation est en accord avec le fait que l'oxyde de carbone s'adsorbe principalement sur les centres V de la zéolite irradiée pour donner des radicaux de type carbonyle $\text{M-CO}^\bullet$.

4 - Action du bioxyde de carbone

L'introduction de CO_2 après irradiation à 77°K, sur un échantillon $\text{Na}_6\text{H}_{50}\text{Y}$ calciné à 400°C sous vide, ne modifie pas sensiblement le signal central et le sextet même pour de fortes pressions de CO_2 (100 torr). Néanmoins, il y a apparition d'un signal anisotrope de faible intensité caractérisé par $g_x = 2,0030$, $g_y = 1,9974$ et $g_z = 2,0016$ (fig. 36). Un signal analogue a été observé sur MgO, sur silice-alumine ou dans une solution de NaCOOH et a été attribué au radical CO_2^- (tableau 10).

TABLEAU X

Paramètres de l'ion radicalaire CO_2^- piégé
sur différentes matrices.

Matrice	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	réf.
NaHCOO	2,0032	1,9975	2,0014	(125)
Calcite	2,0032	1,9972	2,0016	(126)

CO ₂ /MgO	2,0029	1,9974	2,0017	(127)
CO/sil.alu.	2,0024	1,9974	2,0013	(96)
CO/ThO ₂	2,0034	1,997	-	(128)
NaHY	2,0030	1,9974	2,0016	nos résultats

Un examen comparatif du spectre obtenu et du spectre initial montre que CO₂ agit sur les centres F et non pas sur les centres V, ce qui correspond bien à la formation d'un anion radicalaire CO₂⁻.

En irradiant le solide en présence de CO₂, le signal anisotrope est beaucoup plus intense que précédemment, tandis que les centres V sont toujours présents si la pression de CO₂ n'est pas trop élevée. On peut donc dire que CO₂ s'adsorbe préférentiellement sur des sites capables de donner des centres F après irradiation.

5 - Etude du radical obtenu par irradiation à 77°K d'un échantillon réammonié à la température ambiante

La figure 37 représente le spectre R.P.E., enregistré en bande X (9.460 MHz), obtenu après irradiation d'un échantillon NaHY calciné à 400 ou 600°C sous vide, réammonié à la température ambiante et désorbé à 25°C. Le signal est constitué apparemment de 5 raies d'intensités différentes et non équidistantes. Un tel spectre peut être interprété comme correspondant à une interaction hyperfine avec l'azote (I = 1) et avec deux protons équivalents, ce qui correspond au radical NH₂[•].

L'enregistrement en bande Q (34.500 MHz) du spectre de l'échantillon précédent, conduit à un signal à cinq composantes, légèrement différent du précédent (fig. 38). Cette différence peut être interprétée soit comme caractéristique d'une faible anisotropie du facteur de g, soit comme la superposition de deux types de radicaux NH₂[•]. Cependant, l'intensité relative et la largeur des deux raies extrêmes comparativement aux trois raies centrales, indiquent que le spectre présente des composantes parallèle et perpendiculaire pour l'azote (la dernière n'étant pas résolue $c_{\perp}^N < 3$ Gs) ⁽¹²⁹⁾. Il s'en suit qu'une anisotropie de g conduirait à la modification des raies centrales entre les spectres de bande X et Q plutôt qu'une modification des raies extrêmes, contrairement à l'expérience. Il est donc plus vraisemblable que l'on ait deux espèces NH₂[•] présentant les paramètres suivants : $g_1 = 2,0049$, $g_2 = 2,0039$, $c_{//1}^N = c_{//2}^N = 24,3$ Gs, $c_{\perp}^N < 3$ Gs, $a_1^H = 30$ Gs et $a_2^H = 33,3$ Gs (fig. 37). Nous

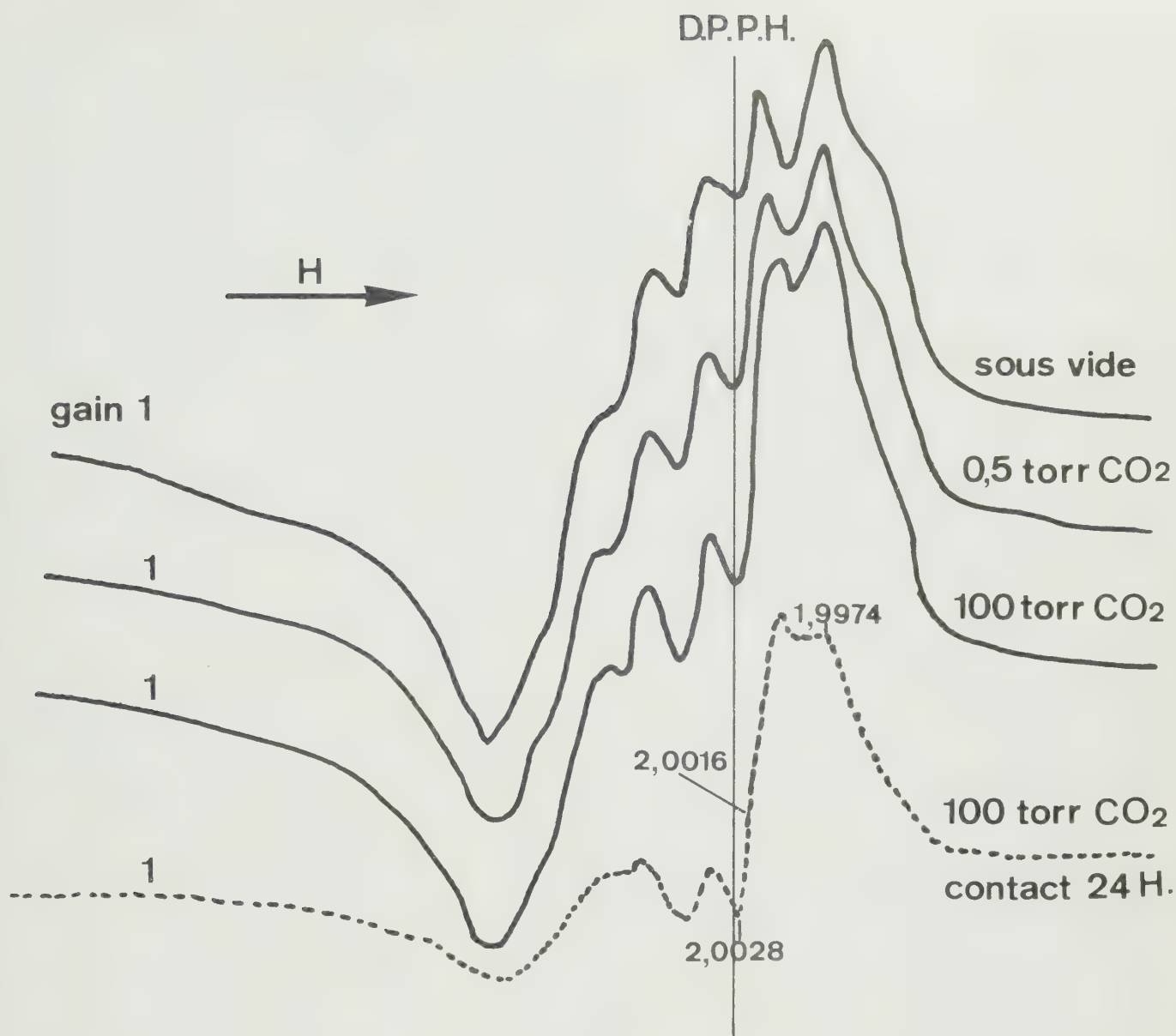


Figure 36 Evolution de la forme du signal central, d'une zéolite NaHY, en fonction de la pression de CO_2 introduite sur un échantillon calciné sous vide puis irradié à 77°K

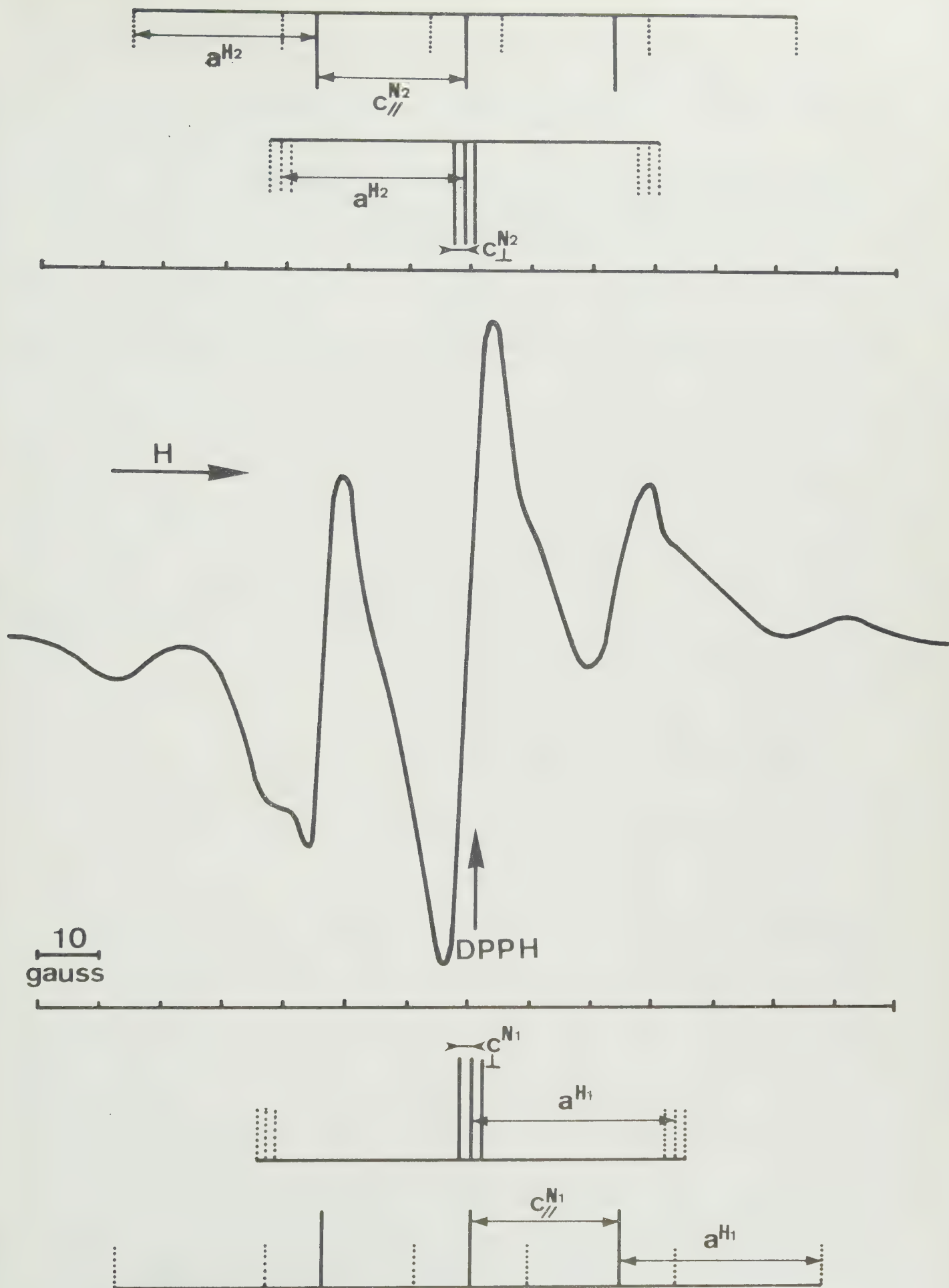


Figure 37 Spectre, enregistré à 77° K en bande X (9460 MHz), d'un échantillon $\text{Na NH}_4 \text{ Y}$ calciné à 400° C , réammonié puis désorbé à 25° C .

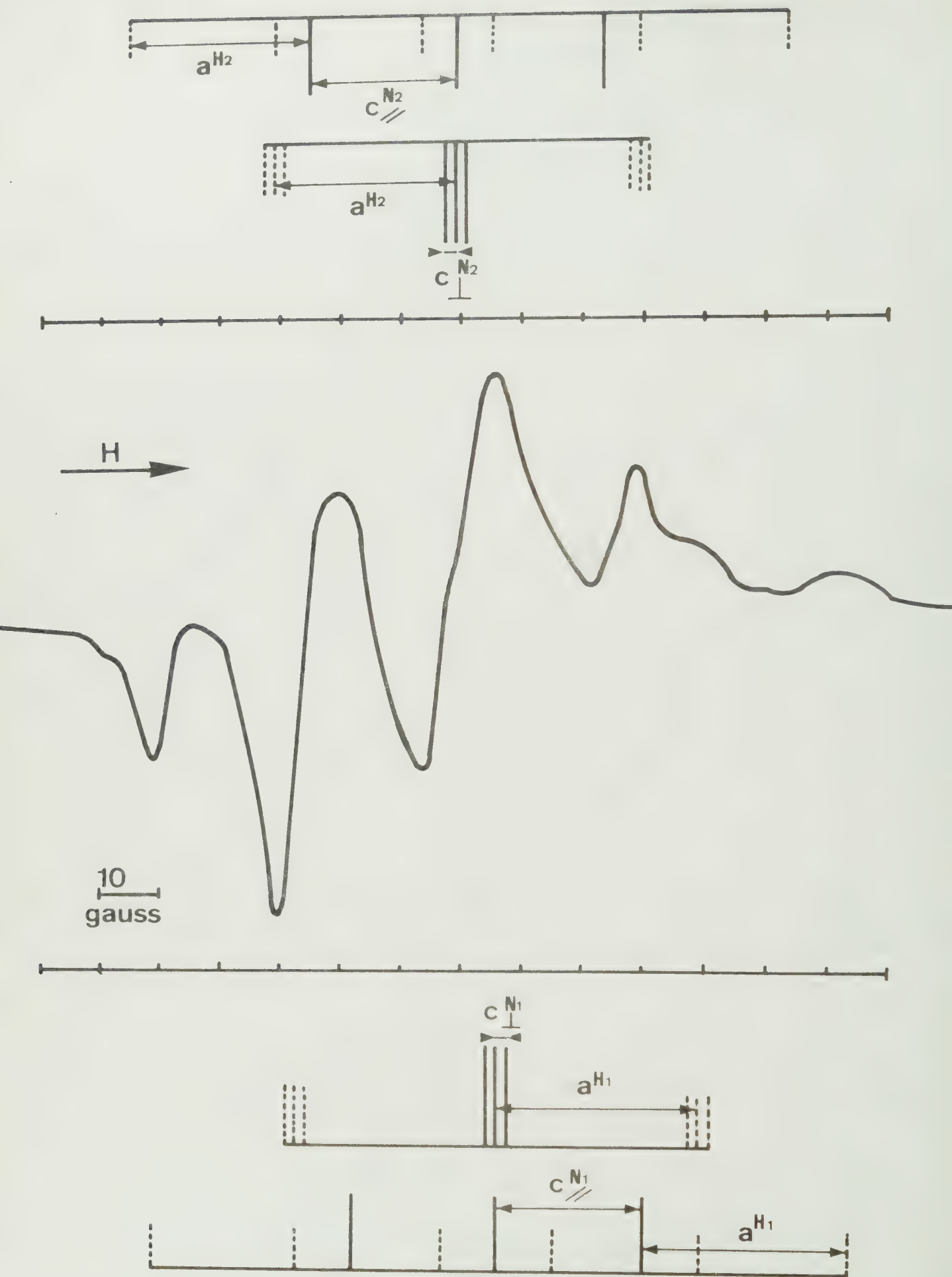


Figure 38 Spectre, enregistré à 77° K en bande Q (34500 MHz), d'un échantillon $\text{Na NH}_4 \text{ Y}$ calciné à 400° C, réammonié puis désorbé à 25° C

avons reporté dans le tableau 11, les paramètres obtenus ou calculés pour des radicaux $\text{NH}_2^{\bullet}$ dans différentes matrices.

Les constantes hyperfines caractérisent la probabilité de présence de l'électron sur les différents noyaux du radical. La somme de ces constantes caractérise la probabilité de présence de l'électron sur le radical. On constate que la valeur obtenue pour une zéolite NaHY est plus élevée que celles obtenues dans les matrices d'argon ou de NH_3 . On peut donc dire qu'un électron du site d'adsorption a été délocalisé sur le radical $\text{NH}_2^{\bullet}$, c'est-à-dire que le radical est faiblement lié au solide par une liaison à un électron. Ceci est en accord avec l'apparition d'une anisotropie hyperfine qui traduit une diminution de la liberté de rotation du radical. En effet, si le radical est en rotation libre, la moyenne de l'anisotropie hyperfine est annulée, ce qui conduirait à 9 raies bien résolues. Notons aussi que l'anisotropie protonique est très faible, c'est-à-dire qu'elle est probablement annulée par le mouvement de rotation alors que l'interaction avec le noyau de l'azote ne l'est pas. On peut dire qu'il y a rotation autour de l'axe de symétrie de l'orbitale π de l'azote et que le radical est adsorbé par son noyau d'azote.

TABLEAU XI

Paramètres R.P.E. du radical $\text{NH}_2^{\bullet}$ dans différentes matrices

Matrices	g	a^{H}	a^{N}	réf.
Argon	2,0048	23,5	10,1	(130-131)
NH_3		20	14,5	(132)
Sol.ammonium	2,0048	21	18	(133)
KN_3	2,003	24	11	(129)
NaHY ammonié	2,0049	30	≈ 10	} nos résultats
à 25°C	2,0039	33	≈ 10	
NaHY ammonié	2,0041	28,3	11,7	
et dés. à 100°C				
Calculé	-	22,26	8,46	(134)

Par réchauffement de l'échantillon précédent jusqu'à 25°C, après l'irradiation à la température de l'azote liquide, le radical $\text{NH}_2^{\bullet}$, qui est relativement stable, est encore détecté et le spectre enregistré à la température ambiante a les caractéristiques suivantes :

$$c_{\perp}^N \leq 3 \text{ Gs} ; c_{//}^N = 22 \text{ Gs} ; a_1^H = 28,5 \text{ Gs} \text{ et } a_2^H = 22 \text{ Gs}.$$

La légère diminution observée pour les constantes de couplage par rapport à celle du cas précédent, montre qu'en réchauffant l'échantillon à la température ambiante, la probabilité de présence de l'électron sur le radical $\text{NH}_2^\bullet$ est légèrement plus faible qu'aux basses températures (77°K). Ces résultats sont en accord avec l'interprétation précédente puisque le radical est alors plus libre, c'est-à-dire moins fortement lié au solide.

De plus, nous avons constaté que le signal précédent est modifié lorsqu'avant l'irradiation, l'on désorbe le solide réammonié à des températures supérieures à 25°C (25 à 150°C). On observe que l'intensité du signal diminue et les séparations hyperfines changent.

Le dépouillement du spectre conduit aux caractéristiques suivantes :

$$c_{//}^N \text{ ou } a^N = 11,7 \text{ Gs}, \quad a^H = 28,3 \text{ Gs} \text{ et } g = 2,0041$$

La diminution importante de la constante du couplage de l'azote, alors que a^H reste à peu près constante, peut être expliquée en admettant soit que l'on a toujours une anisotropie hyperfine, c'est-à-dire que le radical $\text{NH}_2^\bullet$ est lié au solide par une liaison avec l'azote plus forte que dans le premier cas (désorption à 25°C), soit qu'au contraire, l'interaction hyperfine sur l'azote est isotrope, c'est-à-dire que l'ammoniac libéré à 150°C n'a pas été éliminé et que le radical $\text{NH}_2^\bullet$ est en rotation libre. La forme du spectre observé et la valeur de la constante du couplage de l'azote indiquent que la seconde hypothèse est la plus vraisemblable.

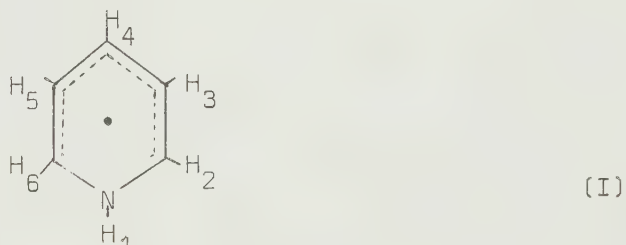
En conclusion, il semble que l'ammoniac se chimisorbe sur la zéolite par l'intermédiaire d'une liaison entre le site d'adsorption et le noyau d'azote. Le radical obtenu par irradiation est un radical $\text{NH}_2^\bullet$ en rotation libre selon l'axe S-N. On a pu mettre en évidence au moins deux types de sites d'adsorption qui diffèrent par la délocalisation de l'électron vers les protons. De plus, par désorption de l'ammoniac physisorbé entre la température ambiante et 150°C, l'intensité du signal attribué au radical $\text{NH}_2^\bullet$ diminue tandis que le rendement de l'hydrogène atomique piégé augmente comme dans le cas de l'eau physisorbée. On peut donc penser que les sites piégeants ou la source de $\text{H}^\bullet$ sont masqués par adsorption de NH_3 .

6 - Etude des radicaux obtenus par irradiation à 77°K de la pyridine adsorbée sur les zéolites

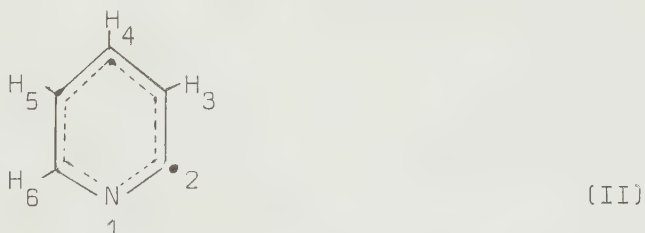
Les figures 39 et 40 représentent les spectres R.P.E. obtenus après irradiation d'un échantillon NaHY traité sous vide à différentes températures, après calcination à 400°C et adsorption de la pyridine à la température ambiante. Nous distinguons, selon la température de désorption de la pyridine, deux types de spectres : un signal A, constitué de 10 raies et observé pour des températures de traitement inférieures à 200°C, et un signal B, constitué de plusieurs raies réparties selon un triplet et observé pour des températures de traitement supérieures à 200°C.

Analyse du signal A

Le signal A est constitué de 10 raies équidistantes, d'intensités régulièrement croissantes puis décroissantes quand le champ magnétique augmente. La séparation hyperfine est de 6 Gs et le facteur g est égal à 2,0023. Un signal semblable a été observé par plusieurs auteurs ^(135, 136). Irradiant à 77°K de la pyridine dans une solution d'éthanol et se basant sur des comparaisons avec la pyridine deutériée (C_5D_5N) irradiée, Chachaty et coll. ⁽¹³⁵⁾ ont attribué le signal à 10 raies au radical :



formé par addition sur l'azote d'un atome d'hydrogène provenant de la radiolyse du solvant. Par contre, Oth et coll. ⁽¹³⁶⁾ attribuent le même signal, obtenu par irradiation à 130°K de la pyridine dans une solution de méthanol, à un radical :



provenant de la perte d'un atome d'hydrogène de la pyridine et suggèrent que la formation de ce radical est indépendante du solvant. Notons, que ces mêmes auteurs ⁽¹³⁷⁾ ont observé, par irradiation à 77°K de la pyridine anhydre, c'est-à-dire dans son propre solvant, deux signaux distincts qui diffèrent de celui

observé dans le méthanol, ce qui peut sembler en contradiction avec leur conclusion sur le rôle du solvant.

Dans le cas de la zéolite NaHY, nous avons vu, dans le chapitre III, que la quantité d'hydrogène atomique stabilisé après irradiation à 77°K est très faible après adsorption de pyridine, alors que les groupements OH attribués à la bande 3550cm^{-1} en I.R. ne sont pas affectés. Il semble donc logique d'admettre que l'hydrogène atomique libéré par ce rayonnement et provenant des $\text{O}_{(3)}\text{H}$ agit sur la pyridine pour donner le radical I.

On a dépouillé le spectre obtenu en tenant compte de cette hypothèse et on a trouvé les paramètres suivants (fig. 39) : $a_{\text{H}_1} = a_{\text{H}_2} = a_{\text{H}_6} = 6$ Gs et $a_{\text{H}_4} = a_{\text{N}} = 12$ Gs. Une telle solution conduit à la formation de 10 raies équidistantes de 6 Gs, d'intensités relatives : 1; 3; 5; 7; 8; 8; 7; 5; 3; 1, en bon accord avec le signal observé.

Analyse du signal B

Ce signal est apparemment un triplet de séparation hyperfine égale à 48 Gs constitué de plusieurs raies, équidistantes de 10 Gs. Le facteur g_{app} est égal à 2,0056. Un signal analogue a été observé par plusieurs auteurs ^(135, 137-139) et attribué à l'addition d'un hydrogène sur la position α ou γ de l'ion pyridinium. La séparation hyperfine du triplet varie entre 30 ⁽¹³⁷⁾ et 60 Gs ^(135, 139) selon la nature de l'environnement de l'ion radicalaire.

Notons de plus, que pour de tels échantillons, le rendement en hydrogène atomique est beaucoup plus faible que celui obtenu pour une zéolite NaHY, c'est-à-dire qu'il semble logique d'attribuer le triplet obtenu au radical suivant :



avec les constantes de couplage (fig. 40) :

$$a_{\text{H}_1} = a_{\text{H}_3} = a_{\text{H}_5} = 10 \text{ Gs} ; a_{\text{CH}_2} = 48,6 \text{ Gs} ; a_{\text{N}} = 20 \text{ Gs et } g_{\text{app}} = 2,0028.$$

De plus, nous remarquons sur la figure 40 que la partie centrale du triplet, qui doit être en principe deux fois plus intense que les spectres extrêmes du triplet, ne l'est pas. Cette anomalie s'explique par la superposition avec ce signal du signal central de l'échantillon qui commence à réapparaître à des températures de désorption supérieures à 200°C.

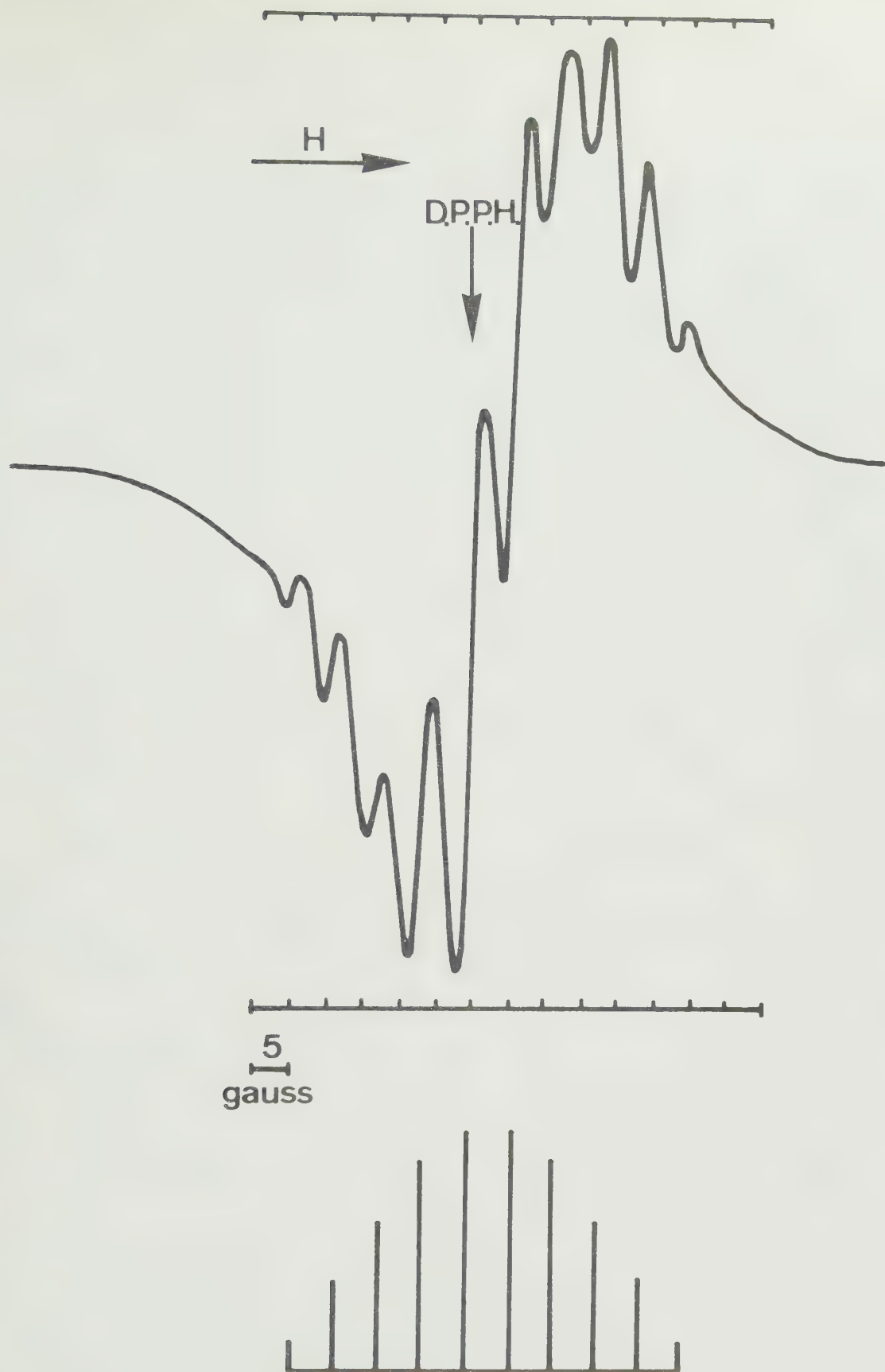


Figure 39 Spectre, enregistré à 77° K en bande X (9460 MHz), d'un échantillon $\text{Na NH}_4 \text{ Y}$ calciné à 400° C, après adsorption de la pyridine puis désorption à 25° C.

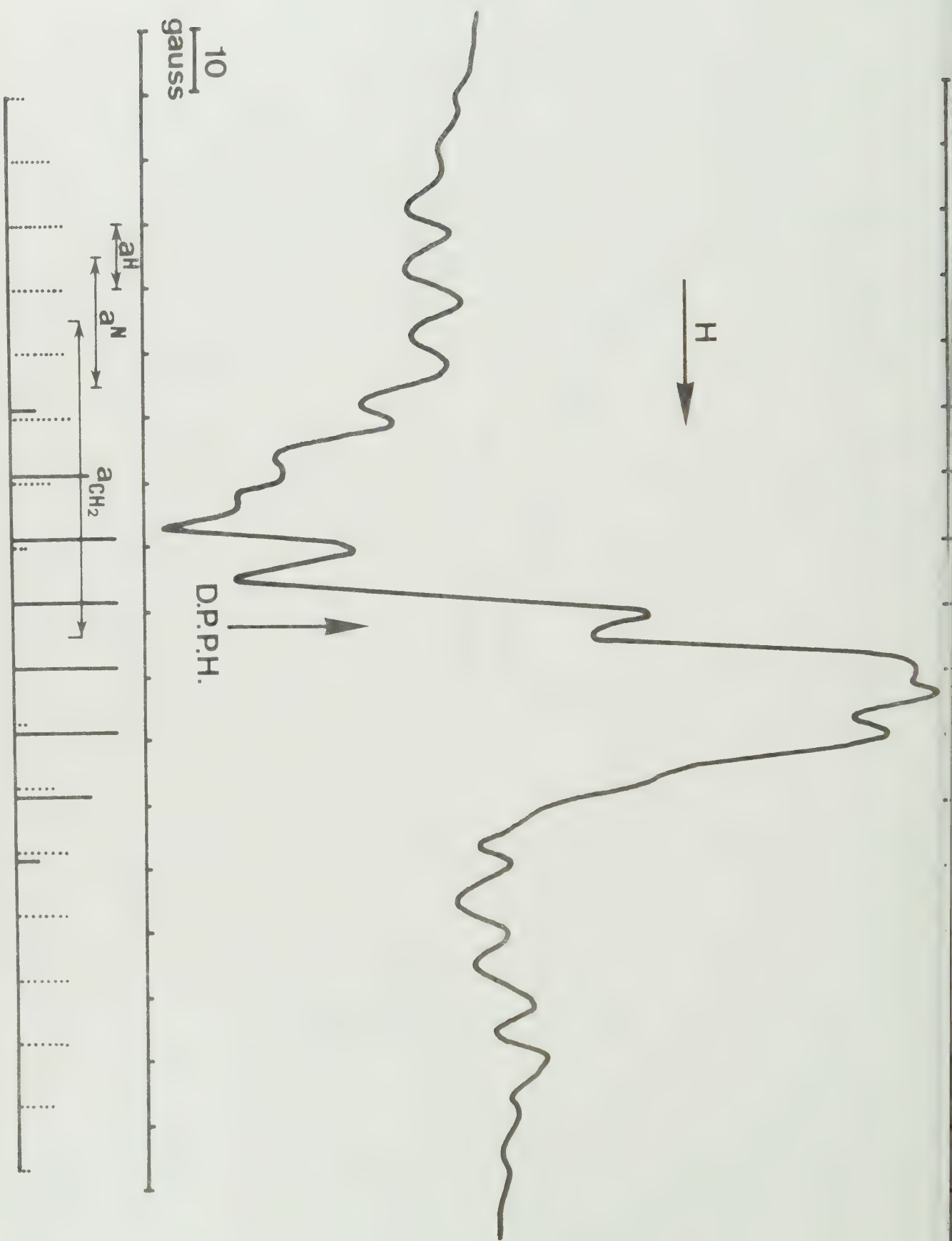


Figure 40 Spectre, enregistré à 77° K en bande X (9460 MHz), d'un échantillon Na NH_4 Y calciné à 400° C, après adsorption de la pyridine à 25° C puis désorption à 300° C.

L'obtention de deux signaux différents, l'un correspondant au radical $C_5H_5NH^\bullet$, pour des températures de calcination inférieures à $200^\circ C$, et l'autre au radical $C_5H_6NH^+$, pour des températures supérieures à $200^\circ C$, montre qu'il y a deux types de pyridine adsorbée sur la zéolite NaHY. Le premier correspond à la pyridine physisorbée et le second à l'ion pyridinium formé par action de la pyridine sur les groupes OH correspondant à la bande 3650 cm^{-1} en I.R.

Les résultats obtenus expliquent le faible rendement d'hydrogène atomique après adsorption de la pyridine sur un échantillon NaHY car la pyridine joue le rôle d'agent épurateur pour l'hydrogène atomique, formé par radiolyse des groupes OH de ces solides, et donne des radicaux hydrogénés d'addition.

Nous n'avons pas observé d'anisotropie hyperfine comme dans le cas du radical $NH_2^\bullet$ et les valeurs des constantes hyperfines sont comprises dans le large domaine de valeurs observées dans d'autres matrices. Nous ne pouvons donc pas tirer de conclusion quant à la nature de la liaison avec le solide. Aucune interaction hyperfine avec le solide n'a été observée et on peut dire que le radical possède des degrés de liberté comparables à ceux qu'il a dans d'autres matrices.

CONCLUSIONS

Nous avons distingué trois zones de température de calcination de la zéolite $NaNH_4Y$ caractérisées par trois grands types de défauts :

Pour une zéolite $NaNH_4Y$, traitée sous vide depuis la température ambiante jusqu'à $150^\circ C$, nous avons obtenu un signal fortement anisotrope que nous avons attribué au radical $OH^\bullet$, résultant de l'ionisation de l'eau physisorbée. Ce radical est lié au solide, soit sur les sites de piégeage de H^O , soit plus vraisemblablement sur des sites voisins de ces derniers.

Pour les solides calcinés sous vide entre 150 et $500^\circ C$, une étude détaillée du spectre complexe obtenu a permis de mettre en évidence plusieurs défauts distincts (tableau 12). Les uns, tels que V_S et F_1 , sont liés plus particulièrement à l'alumine du réseau, d'autres, tels que V_{L2} , F_2 , V_2 et V_3 à la silice et enfin V_{L1} au réseau de silico-aluminate. Nous avons constaté que le nombre de défauts V_{L1} et V_{L2} est très grand par rapport à la somme des autres défauts (rapport 100 à 1).

Une relation étroite entre les centres V_{L1} et l'hydrogène atomique piégé a été proposée selon le mécanisme :

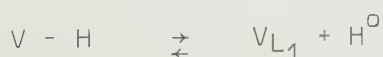


TABLEAU XII

Schémas des défauts paramagnétiques créés par
l'irradiation de la zéolite NaHY

□ trou d'électron piégé

▣ électron piégé

Centres paramagnétiques	g_{app}	Constituant	Schéma proposé
V_{L_1}	2,0130	Al et Si	
V_{L_2}	2,0130	Si	
V_S	2,0041	Al	
V_1	2,016	Si	
V_2	2,011	Si	
V_3	2,006	Si	
F_1	1,998	Al	
F_2	2,0010	Si	

c'est-à-dire que par irradiation, il y a formation d'hydrogène atomique et de centres V_L . Il y a alors, soit recombinaison et formation de l'entité diamagnétique de départ soit piégeage des H^0 à proximité des centres V . Lorsque l'on réchauffe le solide, ces H^0 piégés se recombinent avec les centres V_{L1} .

Au spectre précédent, vient se superposer, pour des températures de calcination supérieures à 500°C , un autre signal dont la structure hyperfine est constituée de 12 raies équidistantes. Nous avons attribué ce signal à un trou d'électron localisé dans une certaine forme d'alumine éliminée du réseau de la zéolite. Il correspond à un trou d'électron de l'oxygène localisé près de deux atomes d'aluminium.

Les gaz introduits après l'irradiation agissent différemment sur les centres précédents. Ainsi, l'hydrogène et l'oxyde de carbone réduisent les centres V tels que V_{L1} et V_{L2} pour donner des espèces non observables par R.P.E. dans le cas de l'hydrogène et un radical $V\text{-CO}^\bullet$ dans le cas de CO . Le CO_2 agit faiblement sur les centres F tels que F_1 et F_2 pour donner l'anion radicalaire CO_2^- . L'oxygène agit instantanément sur tous les centres, en particulier sur V_{L1} et V_{L2} , pour donner au moins deux signaux fortement anisotropes que nous avons attribués à des espèces oxygène O_2^+ ou O_2^- qui sont électrostatiquement liés l'un à un ion 3^+ (Al) et l'autre à un ion 4^+ (Si).

DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail a eu pour but d'accroître, par l'étude des défauts créés par le rayonnement γ , nos connaissances sur les zéolites de type Y, composés acides bien cristallisés. Nous avons étudié par R.P.E. l'hydrogène atomique piégé, les centres paramagnétiques créés par irradiation à basse température (77°K) et les espèces radicalaires formées après adsorption de certains composés sur des zéolites NaNH_4Y et NaHY .

Comme dans le cas des silices-alumines, le spectre R.P.E. d'un échantillon de zéolite irradié sous vide à 77°K est composé d'un signal complexe, que nous avons appelé "signal central", qu'encadrent les raies d'un doublet. Nous avons pu attribuer le doublet à l'hydrogène atomique et décomposer le signal central en plusieurs signaux sous-jacents correspondant à des centres paramagnétiques distincts.

Nous avons montré qu'il existe quatre types de sites piégeants pour l'hydrogène atomique. L'un prédomine à des températures de calcination inférieures à 200°C et est caractérisé par l'existence d'une raie de largeur 3,15 Gs. Ce site piégeant est lié à la présence des ions ammonium. Deux autres sites sont observés pour des températures de calcination comprises entre 200 et 500°C et sont caractérisés par deux raies de largeurs respectives 1,25 et 3,6 Gs. Ces sites sont liés à l'existence des groupes OH du solide. Une quatrième raie de largeur 0,9 Gs, mise en évidence sur les zéolites calcinées au-dessus de 500°C, nous a conduit à envisager l'existence d'un quatrième site piégeant lié à la présence de groupes OH moins accessibles. Les deux raies de largeurs 1,2 et 0,9 Gs ont aussi été observées sur les silices-alumines et ont été reliées respectivement à la présence de groupes OH liés ($T < 450^\circ\text{C}$) et libres ($T > 450^\circ\text{C}$) correspondant à deux bandes I.R., l'une large ($3550\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$) et l'autre fine (3740 cm^{-1}). L'hydrogène atomique provient dans les deux cas (zéolite et silice-alumine) des OH du solide; les largeurs des raies étant voisines, les sites piégeants de H^0 pour ces deux types de solides sont donc semblables (1,25 et 0,9 Gs). Le nombre de H^0 mesuré dans les silices-alumines est environ 10 fois plus petit que dans les zéolites. Ceci est en accord avec le fait que, comparativement à la zéolite, la silice-alumine est amorphe et possède moins de sites ayant un environnement semblable à celui des cavités de la zéolite.

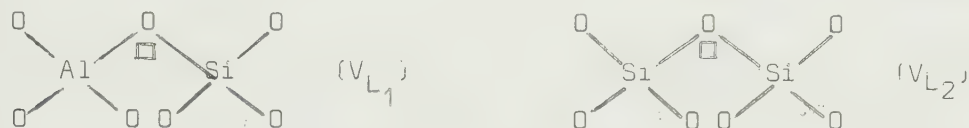
Comme dans le cas des silices-alumines, nous avons montré que la forme de la raie correspondant à l'hydrogène atomique est lorentzienne et que le signal H^0 présente la particularité d'être très sensible à la saturation hyperfréquence. Nous avons montré que la saturation est de type essentiellement homogène pour toutes les raies de H^0 , sauf pour la raie de largeur 3,6 Gs. Nous avons, de plus, observé que l'hydrogène atomique correspondant aux deux raies de largeurs respectives 3,15 et 1,25 Gs a un environnement protonique (présence de raies satellites). L'hétérogénéité de la raie de largeur 3,6 Gs pourrait être due à la présence dans le solide soit de noyaux à spins nucléaires non nuls, soit de plusieurs sites piégeants de H^0 très légèrement différents, conduisant à des raies individuelles distinctes dont l'enveloppe constituerait la raie expérimentale.

De même que pour les silices-alumines, nous avons constaté que l'introduction d'oxygène sur les zéolites, chauffées à des températures comprises entre 200 et 500°C, lève la saturation par l'intermédiaire du paramagnétisme de l'oxygène et diminue le temps de relaxation spin-réseau T_1 , mais aucune réaction entre H^0 et O_2 n'est observée. Au début de l'introduction, c'est-à-dire sous faible pression ($p < 0,1$ torr), les molécules d'oxygène s'adsorbent préférentiellement sur les défauts paramagnétiques correspondant au signal central et les radicaux formés facilitent la relaxation des atomes d'hydrogène. L'excès d'oxygène ($p > 1$ torr) se physisorbe sur les zéolites et se lie avec une partie des H^0 par l'intermédiaire d'une liaison de covalence lâche (adsorption réversible). L'élargissement des raies, dû à l'oxygène physisorbé, n'est observé qu'après introduction de fortes pressions d'oxygène (largeur de 8,5 à 9 Gs pour une pression de 60 torr). De plus, nous avons constaté que les atomes d'hydrogène correspondant à la raie de largeur 3,6 Gs sont soit légèrement plus proches des radicaux d'oxygène que les H^0 correspondant à la raie de largeur 1,25 Gs, soit entourés d'un plus grand nombre de ces radicaux.

La nature des espèces oxygène formées n'a pas pu être totalement élucidée à partir des seules valeurs du facteur g puisque le choix entre les espèces O_2^- et O_2^+ n'a pas pu être établi de façon absolue. Nous avons montré qu'il y a deux sites d'adsorption de l'oxygène constitués l'un par des ions Al^{3+} et l'autre par des ions Si^{4+} .

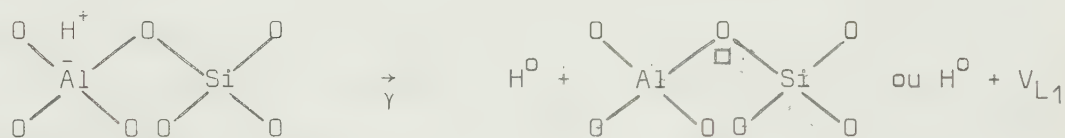
Nous avons décomposé le signal central en sept signaux attribuables à des centres V et F dont nous proposons un schéma dans le tableau 12. Le nombre des défauts V_L correspondant au signal large est environ 100 fois plus grand que celui des autres défauts. En accord avec les variations du nombre des dé-

fautes V_L en fonction du taux d'échange, de la déshydroxylation et de la désalumination de la zéolite, nous avons fait l'hypothèse que le signal V_L est constitué par la somme de deux signaux V_{L1} et V_{L2} . Nous proposons les schémas suivants pour les défauts correspondants :



Ces défauts réagissent avec l'oxygène pour donner les espèces oxygénées décrites ci-dessus en bon accord avec les deux sites d'adsorption observés.

Compte-tenu des résultats suivants : rendement en H^O limité à la fois par la source et par le nombre de sites piégeants, hydrogène atomique provenant, dans ce domaine de température de traitement, des groupes hydroxyles acides, réversibilité du rendement en H^O lorsqu'on irradie de nouveau un échantillon déjà irradié à 77°K, puis réchauffé à la température ambiante, évolution comparable du nombre de H^O et de celui des centres V_L ($V_{L1} + V_{L2}$) en fonction de la dose d'irradiation, nous avons proposé le schéma de formation de H^O suivant :



Etant donné que le nombre de H^O est plus petit que celui de V_L et qu'après réchauffement de 77 à 150°K, il y a disparition totale de H^O et d'une partie seulement de V_L , nous avons supposé l'établissement d'un équilibre entre $H^O + V_{L1}$ et HV_{L1} , V_{L2} n'intervenant pas dans la formation de H^O .

L'hydrogène atomique n'est pas piégé sur les centres V_{L1} , mais près d'eux puisque l'oxygène forme un radical oxygène avec V_{L1} sans réagir avec H^O . Des calculs effectués à partir des mesures de levées de saturation ont permis d'estimer à 5 Å la distance entre H^O et les radicaux oxygènes formés sur V_{L1} . Rappelons qu'un résultat semblable avait été obtenu sur silice-alumine.

En tenant compte des variations des 2 raies (1,25 et 3,6 Gs) de H^O en fonction du taux d'échange des ions sodium par les protons et de l'adsorption spécifique de différents composés (D_2O , pyridine), nous avons pu relier H^O (largeur 1,25 Gs) aux $O_{(3)}H$ caractérisés par la bande I.R. à 3550 cm^{-1} et H^O (largeur 3,6 Gs) aux $O_{(1)}H$ (ou $O_{(2)}H$) caractérisés par la bande I.R. à 3650 cm^{-1} .

Nous avons, de plus, confirmé que la pyridine ne forme l'ion pyridinium qu'avec les OH correspondant à la bande I.R. 3650 cm^{-1} , tandis que les $\text{O}_{(3)}\text{H}$ (3550 cm^{-1}) sont liés avec la pyridine physisorbée par des liaisons de type hydrogène. Avec une base plus forte (pipéridine) ⁽³⁹⁾ ou une température plus élevée, les hydrogènes des groupes $\text{O}_{(3)}\text{H}$ sont rendus plus mobiles et peuvent réagir avec les réactifs ⁽¹⁾.

Par adsorption d'indicateur de Hammett de force basique différente, il a été montré que la force acide des groupements OH présents dans la zéolite n'est pas uniforme et correspond à toute une gamme d'acidité ⁽⁵⁸⁾. Nous avons observé que la raie d'hydrogène atomique de largeur 3,6 Gs avait une saturation hétérogène, cette hétérogénéité pouvant provenir de la présence soit de noyaux à spins nucléaires non nuls, soit de plusieurs sites piégeants très légèrement différents. Cette dernière hypothèse est en accord avec l'hétérogénéité des forces acides des groupes OH. De plus, la raie de largeur 1,25 Gs n'a pas une saturation totalement homogène et nous pouvons penser que nous observons aussi des H^{O} correspondant à des OH de forces acides légèrement différentes. On peut interpréter la différence de saturation entre les deux raies de H^{O} (1,25 et 3,6 Gs) par une différence dans la gamme des forces acides correspondantes. Dans le cas des zéolites désaluminées, nous avons constaté que le nombre total de H^{O} varie comme l'acidité forte de ces solides (90 % de H_2SO_4) ⁽⁵⁸⁾, donc nous mesurons des H^{O} correspondant aux OH les plus acides. De plus, nous avons observé que les deux raies de H^{O} (1,25 et 3,6 Gs) varient également comme cette acidité forte. Chaque raie de H^{O} pourrait caractériser les OH les plus acides dans des gammes d'acidité correspondant aux deux bandes I.R. 3550 et 3650 cm^{-1} .

Notons qu'il existe des différences d'énergie de stabilisation pour ces deux types d'hydrogène atomique piégé, puisque l'on observe deux valeurs distinctes pour la constante de couplage hyperfin : 499,8 Gs pour H^{O} de largeur 3,6 Gs et 501,8 Gs pour celui de largeur 1,25 Gs. Ainsi, l'hydrogène atomique de largeur 3,6 Gs serait stabilisé plus fortement que celui de largeur 1,25 Gs.

Si la force de piégeage de H^{O} augmente, la gamme d'acidité correspondant aux H^{O} que nous mesurons s'étendra vers les forces acides plus faibles. On peut en conclure que la gamme d'acidité correspondant à H^{O} (1,25 Gs) est moins étendue que celle de H^{O} (3,6 Gs). Certains H^{O} (3,6 Gs) peuvent donc être piégés tout en étant moins mobiles que les H^{O} (1,25 Gs).

Ces gammes respectives d'acidité forte (plus large pour la raie de largeur 3,6 Gs que pour celle de largeur 1,25 Gs) sont fonction de la constante de l'équilibre $\text{H}^{\text{O}} + \text{VL}_1 \rightleftharpoons \text{HVL}_1$, c'est-à-dire doivent dépendre de la température

de l'irradiation.

Parmi les hydrogène des $O_{(3)}H$ et des $O_{(2)}H$ (ou $O_{(1)}H$), nous pensons mesurer ceux qui sont les plus mobiles susceptibles d'être délocalisés et catalytiquement actifs.

Si on remplace l'ion sodium par un autre cation différent, on constate que la valence du cation joue un rôle sur le piégeage de H^O . Les largeurs des raies R.P.E. sont peu modifiées alors que les énergies de recombinaison et les constantes de couplage hyperfin dépendent nettement du cation. Nous observons des valeurs voisines pour NaHY et KHY alors que les énergies de recombinaison sont plus petites pour CaHY et LaHY que pour NaHY et les constantes de couplage hyperfin plus élevées. Nous devrions donc piéger des H^O correspondant à des hydrogène plus mobiles pour les CaHY et LaHY.

D'une manière générale, l'activité catalytique des zéolites a été reliée à trois facteurs principaux : nature de cette zéolite, champ polarisant créé par les cations et acidité de Brönsted. Ces trois facteurs ne sont pas indépendants et, en particulier, l'échange par des ions Ca^{2+} et La^{3+} peut faire varier à la fois le nombre et la force des sites acides de Brönsted. Plus particulièrement, dans le cas des réactions de craquage, qui font appel à des mécanismes par ions carbonium, l'activité catalytique a également été reliée à l'acidité de Brönsted des solides ⁽¹⁴⁰⁻¹⁴²⁾. Alors que certains auteurs ⁽¹⁴⁰⁾, pensent que tous les groupes OH acides sont des sites actifs, d'autres ⁽¹⁴²⁾, concluent que seul un très petit nombre de OH intervient dans les réactions de craquage.

En général, lorsque seulement un petit nombre de OH est considéré comme sites actifs, ce sont les plus acides ⁽¹⁴³⁾. En effet, Hirschler ⁽¹⁴³⁾, dans la réaction de craquage du cumène a montré que seuls les sites de force acide supérieure à celle d'une solution de H_2SO_4 , 77 % seraient catalytiquement actifs.

Il a été montré dans les réactions de craquage de l'isooctane ⁽⁵⁸⁾ et d'isomérisation de l'o-xylène ⁽⁸²⁾ que l'évolution de l'activité en fonction du taux d'échange ne suit pas la variation des OH de la bande 3650 cm^{-1} en I.R. et qu'il faut nécessairement faire intervenir des hydrogène des $O_{(3)}H$ (bande à 3550 cm^{-1}). Des protons de ces groupes OH peuvent migrer et réagir avec les hydrocarbures. Ces sites contribueraient donc considérablement à l'activité catalytique.

Nous observons que le nombre de H^O mesuré est voisin de celui des

centres actifs donnés par les auteurs qui considèrent que seulement une partie des groupes OH est active (142).

Dans le cas d'une zéolite désaluminée, l'évolution de l'activité catalytique pour le craquage de l'isooctane et celle du nombre de H^O piégé sont semblables. Il existe donc une corrélation entre l'activité catalytique et le rendement en H^O . Cette activité évolue comme l'acidité forte du solide et ceci confirme bien que seuls les OH les plus acides, que nous mesurons par le nombre de H^O piégé, sont catalytiquement actifs. L'évolution des raies de largeur 1,25 et 3,6 Gs étant similaire, nous ne pouvons pas définir si un $O_{(1)}H$ (ou $O_{(2)}H$) a une activité différente de celle d'un $O_{(3)}H$. Nous pouvons néanmoins penser que les hydrogène les plus acides des $O_{(3)}H$ sont très importants en catalyse puisque l'activité catalytique pour le craquage de l'isooctane et l'isomérisation de l'o-xylène ne croît considérablement que lorsque le nombre de H^O devient très appréciable. Ceci ne signifie pas que les $O_{(2)}H$ (ou $O_{(1)}H$) ne soient pas actifs en catalyse, car, comme Ward l'a suggéré (82), ces groupes OH seraient rendus actifs par l'action des hydrogène mobiles des $O_{(3)}H$.

Lorsqu'on échange l'ion sodium par un autre cation, on constate que dans la réaction de craquage de l'isooctane, les activités des zéolites peuvent être classées dans l'ordre $CaHY > LaHY > NaHY > KHY$. Pour les KHY, on observe également que les hydrogène des groupes $O_{(3)}H$ ont une importance pour l'activité catalytique. En effet, l'activité de la zéolite KHY est plus faible que celle de la zéolite NaHY et le nombre de H^O correspondant à la raie large est du même ordre de grandeur alors que le nombre de H^O correspondant à la raie fine est 5 à 10 fois plus petit sur KHY que sur NaHY. Par contre, alors que le nombre des H^O (1,25 et 3,6 Gs) est plus petit pour les zéolites CaHY et LaHY que pour NaHY, l'activité catalytique de ces deux derniers solides est plus grande que celle de NaHY. Notons cependant que le nombre de H^O piégé dans ces zéolites correspond à des hydrogène plus acides que pour la zéolite NaHY ou KHY. Toutefois, la variation d'activité en fonction du taux d'échange pour un même cation est comparable à celle des H^O .

En conclusion, il semble que les atomes d'hydrogène piégé mesureraient une certaine mobilité potentielle de certains hydrogène du réseau des zéolites susceptibles d'être catalytiquement actifs pour certaines réactions. Nous avons pu montrer que ces atomes d'hydrogène piégés correspondent aux OH les plus acides des zéolites.

Nous espérons avoir démontré le grand intérêt que présente l'utilisation du rayonnement γ et de la R.P.E. pour l'étude des défauts de structure d'un solide catalyseur.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.W. WARD; J. Catalysis, 1968, 11, 259.
- (2) J. VEDRINE, G. DALMAI, C. NACCACHE et B. IMELIK ; J. Chim. phys., 1968, 65, 2129.
- (3) J. VEDRINE ; J. Chim. phys., 1970, 67, 437.
- (4) J. VEDRINE, D. BARTHOMEUF, G. DALMAI, Y. TRAMBOUZE, B. IMELIK et M. PRETTRE ; C. R. Acad. Sci., Paris, 1968, 267, série C, 118.
- (5) J. VEDRINE, G. DALMAI et B. IMELIK ; J. Chim. phys., 1968, 65, 1780.
- (6) P.H. EMMETT, R. LIVINGSTON, H. ZELDES et R.J. KOKES ; J. phys. Chem., 1962, 66, 921.
- (7) H. BROWNELL ; Radiation dosimetry, Acad. Press, 1959, p. 69.
- (8) A. DEGEILH et R. SYMON ; Ind. Atom., 1962, 6, 57 ; 1963, 7, 81.
- (9) F. SEITZ ; Discuss. Faraday Soc., 1949, p. 29.
- (10) J.H. DE BOER ; Rec. Trav. chim. Pays Bas ; 1937, 56, 301.
- (11) H. PICK ; Ann. Phys. 1938, 31, 365 ; 1940, 37, 421.
- (12) F. SEITZ ; Rev. mod. Phys., 1946, 18, 384.
- (13) W. KÄNZIG ; Phys. Rev. Lett., 1960, 4, 117.
- (14) M.H. COHEN, W. KÄNZIG et T.O. WOODRAFF, J. phys. Chem. Solids, 1959, 11, 120.
- (15) Y. BEN TAARIT ; Thèse Lyon, 1969, n° 410.
- (16) A.M. CHAPUIS, F. GERARD, H. FRANCOIS et S. CARPENTIER ; Colloque sur l'utilisation des rayonnements ionisants dans les procédés industriels ; A.T.E.N., Grenoble, Déc. 1970.
- (17) B.G. SEGAL, M. KAPLAN et C.K. FRAENKEL ; J. chem. Phys., 1965, 43, 4191.
- (18) G.T. KERR ; J. phys. Chem., 1969, 73, 2780.
- (19) G.R. EULENBERGER, J.G. KEIL et D.P. SHOEMAKER ; J. phys. Chem., 1967, 71, 1812.
- (20) P.E. PICKERT, J.A. RABO, E. DEMPSEY et V. SHOEMAKER ; Proceedings 3rd Int. Cong. Cat., Amsterdam, 1964, 1, 714.
- (21) J.M. BENNETT et J.V. SMITH ; Mater Res. Bull., 1969, 4, 7.
- (22) J.V. SMITH ; Molecular Sieves Zeolites, Am. Chem. Soc., Washington, 1971, I, 171.
- (23) E. DEMPSEY ; J. phys. Chem., 1969, 73, 3660.

- (24) P. GALLEZOT et B. IMELIK ; J. Chim. phys., 1971, 68, 816.
- (25) J. PLUTH et V. SCHOEMAKER ; A paraître (d'après réf. 22).
- (26) J.M. BENNETT et J.V. SMITH ; Mater. Res. Bull., 1968, 3, 933.
- (27) Ibid 1968, 3, 633.
- (28) Ibid 1969, 4, 343.
- (29) Ibid 1968, 3, 865.
- (30) J.V. SMITH, J.M. BENNETT et E.M. FLANIGEN ; Nature, 1967, 215, 241.
- (31) R.M. BARRER ; Berichte der Bensen Gesellschaft ; 1965, 69, 786.
- (32) J. UYTTERHOEVEN, L.G. CHRISTNER et W.K. HALL ; J. phys. Chem., 1965, 69, 2117.
- (33) B.V. LIENGME et W.K. HALL ; Trans. Faraday Soc., 1966, 62, 3229.
- (34) C.L. ANGELL et P.C. SCHAFFER ; J. phys. Chem., 1965, 69, 3463.
- (35) D.J.C. YATES ; Catalysis Rev., 1968, 2, 113.
- (36) Y. BEN TAARIT ; Thèse Lyon, 1971, n° 33.
- (37) A. ABOU-KAIS ; Thèse Lyon, 1970, n° 561.
- (38) J. TURKEVICH et S. CIBOROWSKI ; J. phys. Chem., 1967, 71, 3208.
- (39) J.W. WARD ; J. Catalysis, 1967, 9, 225.
- (40) D.N. STAMIREN et J. TURKEVICH ; J. Am. Chem. Soc., 1964, 86, 749.
- (41) P.E. EBERLY ; J. phys. Chem., 1968, 72, 1042.
- (42) P.E. EBERLY ; J. phys. Chem., 1967, 71, 1717.
- (43) J.W. WARD ; J. phys. Chem., 1969, 73, 2086.
- (44) D.H. OLSON et E. DEMPSEY ; J. Catalysis, 1969, 13, 321.
- (45) T.R. HUGHES et H.M. WHITE ; J. phys. Chem., 1967, 71, 2192.
- (46) R. BEAUMONT ; Thèse Lyon, 1971, n° 57.
- (47) J.W. WARD ; J. Catalysis, 1968, 11, 238.
- (48) M. KH. MINACHEV ; Kin. i Kat., 1970, 11, 413.
- (49) Y. BEN TAARIT, M.V. MATHIEU et C. NACCACHE ; Molecular Sieves Zeolites Am. Chem. Soc., Washington, 1971, II, 362.
- (50) J.W. WARD ; J. Catalysis, 1970, 16, 386.
- (51) A.P. BOLTON ; J. Catalysis, 1971, 22, 9.
- (52) J.W. WARD ; J. Catalysis, 1969, 13, 321.
- (53) J. TURKEVICH, F. NOZAKI et D. STAMIREN ; Proceedings 3rd Int. Cong. Cat. North Holland publ., Amsterdam, 1965, 1, 586.
- (54) P.E. PICKERT, A.P. BOLTON et M.A. LANEWALLA ; Chem. Eng. Prog. Symp. 1963, série 63, 50.
- (55) G.T. KERR ; J. phys. Chem., 1968, 72, 2594.
- (56) P. GALLEZOT ; communication personnelle.

- (57) C.V. Mc DANIEL et P.K. MAHER ; Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind., Londres, 1968, p. 186.
- (58) R. BEAUMONT et D. BARTHOMEUF ; C. R. Acad. Sci., Paris, 1969, 269, Série C, 1345,
Ibid, 1971, 272, Série C, 363.
- (59) R. LIVINGSTON, H. ZELDES et E.H. TAYLOR ; Discuss. Faraday Soc., 1955, 19, 166.
- (60) J. ZIMBRICK et L. KEVAN ; J. chem. Phys., 1967, 47, 5000.
- (61) T. HENRIKSEN ; Rad. Research, 1964, 23, 63.
- (62) A.G. KOTOV et S. YA. PSHEZHESKII ; Russ. J. phys. Chem., 1964, 38, 1046.
- (63) V.B. KAZANSKII, G.B. PARIISKY et A.I. BURSHTAIN ; Opt. i Spek, 1962, 13, 82.
- (64) V.B. KAZANSKII, G.B. PARIISKY et V.C. VOEVODSKY ; Discuss. Faraday Soc., 1961, 31, 203.
- (65) J.P. PAPP, I.D. MIKHEIKIN et V.B. KAZANSKII ; Kin. i Kat., 1970, 11, 812.
- (66) V.G. IL'IN, A.I. RASTRENENKO et I.E. NEIMARK ; Ukr. khim. Zh., 1970, 36, 894.
- (67) A. ABOU-KAIS, J.C. VEDRINE, J. MASSARDIER, G. DALAMI-IMELIK et B. IMELIK, C. R. Acad. Sc. Paris, 1971, 272, Série C, 883.
- (68) Ibid ; J. Chim. phys., 1972, 69, 561.
- (69) J.L. HALL et R.T. SCHUMACKER ; Phys. Rev., 1962, 127, 1892.
- (70) Y.P. VIRMANI, J. ZIMBRICK et E.J. ZELLER ; J. phys. Chem., 1971, 75, 1936.
- (71) F.J. ADRIAN ; J. chem. Phys., 1960, 32, 972.
- (72) V.B. KAZANSKII et G.B. PARIISKY ; Proceedings 3rd Int. Cong. Cat., North Holland publ., Amsterdam, 1965, 1, 367.
- (73) R. LIVINGSTON et A.J. WEINBERGER ; J. chem. Phys., 1960, 33, 499.
- (74) C.K. JEN, S.N. FONER, E.L. COCHRAN et V.A. BOWERS ; Phys. Rev., 1958, 112, 1169.
- (75) J. DEMARQUAY et J. FRAISSARD ; J. Chim. phys., 1966, 63, 1156.
- (76) M. CHE, J. DEMARQUAY et C. NACCACHE ; J. chem. Phys., 1969, 51, 5177.
- (77) G. BREIT et I.I. RABI ; Phys. Rev., 1931, 38, 2082.
- (78) A. PORTIS ; Phys. Rev., 1953, 91, 1071.
- (79) T. CASTNER ; Phys. Rev., 1959, 115, 1506.
- (80) N. BLOEMBERGEN ; Physica, 1949, 15, 386.
- (81) J.C. VEDRINE, J.S. HYDE et D.S. LENIART ; J. phys. Chem., 1972, (sous presse).
- (82) J.W. WARD et R.C. HANSFORD ; J. Catalysis, 1969, 13, 364.

- (83) E. DEMPSEY et D.H. OLSON ; J. Catalysis, 1969, 15, 309.
- (84) J. KERMAREC, J.F. TEMPERE et B. IMELIK ; Bull. Soc. chim., 1969, p. 3792.
- (85) H.W. HABGOOD et Z.M. GEORGE ; Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind., Londres, 1968, p. 130.
- (86) B.H. BARTLEY, H.W. HABGOOD et Z.M. GEORGE ; J. phys. Chem., 1968, 72, 1689
- (87) S.E. TUNG et E. McININCH ; J. Catalysis, 1968, 10, 166.
- (88) J.L. CARTER, P.J. LUCCHESI et D.J.C. YATES ; J. phys. Chem., 1964, 68, 1385.
- (89) V.B. GOLUBEV ; Russ. J. phys. Chem., 1965, 39, 1394.
- (90) C.K. JEN, S.N. FONER, E.L. COCHRAN et V.A. BOWERS ; J. chem. Phys. 1960, 32, 963.
- (91) R.A. DUGDALE ; Phil. Mag., 1954, 45, 153.
- (92) J.H. LUNSFORD ; J. phys. Chem., 1964, 68, 2312.
- (93) J.E. WERTZ, J. ORTON et P. AUZINS ; Discuss. Faraday Soc., 1961, 31, 140.
- (94) G.M. MUHA ; J. phys. Chem., 1966, 70, 1390.
- (95) P-O. KINELL, T. KOMATSU, A. LUND, T. SHIGA et A. SHIMIZU ; Acta Chem. Scand., 1970, 24, 3265.
- (96) R.R. HENTZ et D.K. WICKENDEN ; J. phys. Chem., 1969, 73, 817.
- (97) D.N. STAMIREN et J. TURKEVICH ; J. Am. Chem. Soc., 1964, 86, 757.
- (98) S. SIEGEL, L.H. BAUM, S. SKOLNIK et J.M. FLOURNOY ; J. chem. Phys. 1960, 33, 609.
- (99) J. KROH, O.C. GREEN et J.W. SPINKS ; J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, 2201.
- (100) H.C. BOX, E.E. BUDZINSKI, K.I. LILGA et H.G. FREUND ; J. chem. Phys., 1970, 53, 1059.
- (101) J.S. HYDE et E.S. FREEMAN ; J. phys. Chem., 1961, 65, 1636.
- (102) P-O KINELL ; Acta Chem. Scand., 1965, 19, 2113.
- (103) J.H. GRIFFITHS, J. OWEN et I.M. WARD ; Nature, 1954, 4401, 439.
- (104) Mc. O'BRIEN ; Proc. Phys. Soc., 1955, A-231, 404.
- (105) A. HERVE ; Thèse, Grenoble, 1969.
- (106) J.W. SCHREURS ; J. chem. Phys., 1967, 47, 818.
- (107) G.T. KERR ; J. Catalysis, 1969, 15, 200.
- (108) R.M. CAVEN et T.C. MITCHELL ; J. chem. Soc., 1925, 127, 527.
- (109) E. GRUNWALD et D.W. FONG ; J. phys. Chem., 1969, 73, 650.
- (110) K.M. WANG et J.H. LUNSFORD ; J. phys. Chem., 1970, 74, 1512.
- (111) C. NACCACHE ; Chem. Phys. Lett., 1971, 11, 323.
- (112) R.D. YENGAR, M. CODELL, J.S. KARRA et J. TURKEVICH ; J. Am. Chem. Soc., 1966, 88, 5055.

- [113] W. KÄNZIG et M.H. COHEN ; Phys. Rev. Lett., 1959, 3, 509.
- [114] H.R. ZELLER et W. KÄNZIG ; Helv. Phys. Acta ; 1967, 40, 845.
- [115] R.T. SHUEY et H.R. ZELLER ; Helv. Phys. Acta ; 1967, 40, 873.
- [116] M.L. MEISTRICH ; J. phys. Chem. Solids, 1968, 29, 1111.
- [117] P.H. KASAI ; J. chem. Phys., 1965, 43, 3322.
- [118] J. VEDRINE, G. DALMAI et B. IMELIK ; Coll. Ampère XV, North Holland Publ. Amsterdam, 1969, p. 304.
- [119] A.A. GEZALOV, G.M. ZHABROVA, V.V. NIKISHA, G.B. PARIISKY et K.N. SPIRIDONOV, Kin. i Kat., 1968, 9, 462.
- [120] M. DUFAUX, M. CHE et C. NACCACHE ; C. R. Acad. Sci., Paris, 1969, 268, Série C, 2255.
- [121] C. JACCARD ; Phys. Rev., 1961, 124, 60.
- [122] J.H. LUNSFORD et J.P. JAYNE ; J. chem. Phys., 1966, 44, 1492.
- [123] M.C.R. SYMONS ; Free radicals in inorg. Chemistry. Am. Chem. Soc., Washington, 1962, p. 76.
- [124] L.E. ORGEL ; "Chimie des métaux des transitions", Dunod, Paris, 1964, p. 152.
- [125] D.W. OVENALL et D.H. WHIFFEN ; Mol. Phys., 1961, 4, 135.
- [126] S.A. MARSHALL, A.R. REINBERG, R.A. SERWAY et J.A. HODGES ; Mol. Phys., 1964, 8, 223.
- [127] J.H. LUNSFORD et J.P. JAYNE ; J. phys. Chem., 1965, 69, 2182.
- [128] W.S. BREY, R.B. GAMMAGE et Y.P. VIRMANI ; J. phys. Chem., 1971, 75, 895.
- [129] I.S. GINNS et M.C.R. SYMONS, J.C.S. Faraday II, 1972, 68, 631.
- [130] S.N. FONER, E.L. COCHRAN, V.A. BOWERS et C.K. JEN ; Phys. Rev. Lett., 1958, 1, 91.
- [131] E.L. COCHRAN, F.J. ADRIAN et V.A. BOWERS ; J. chem. Phys., 1969, 51, 2759.
- [132] R. MARX et J. MARUANI ; J. Chim. phys., 1964, 61, 1604.
- [133] B.S. ALNAIMY, P.N. MOORLHY et J.J. WEISS, J. phys. Chem., 1966, 70, 3654.
- [134] T.A. CLAXTON ; Trans. Faraday Soc., 1970, 66, 1537.
- [135] C. CHACHATY et A. FORCHIONI ; C. R. Acad. Sci., Paris, 1967, 264, Série C, 1421.
- [136] C. DAVID, G. GEUSKENS, A. VERHASSELT, P. JUNG et J.F.M. OTH ; Mol. Phys., 1966, 11, 599.
- [137] Ibid ; 1966, 11, 257.
- [138] K. TSUJI, S. TAZUKE, K. HAYASHI et S. OKAMURA ; J. phys. Chem. 1969, 73, 2345.

- [139] H.J. BOWER, J.A. McRAE et M.C.R. SYMONS ; J. chem. Soc., 1968, p. 2696.
- [140] J.W. WARD ; J. Catalysis, 1969, 14, 365.
- [141] J.B. UYTTERHOEVEN, P. JACOBS, K. MAKAY et R. SCHOONHEYDT ; J. phys. Chem., 1968, 72, 1768.
- [142] J.T. RICHARDSON ; J. Catalysis, 1967, 9, 182.
- [143] A.E. HIRSCHLER ; J. Catalysis, 1966, 6, 1.
- [144] J. TURKEVICH et Y. ONO ; Adv. Cat., 1969, 20, 135.

Vu.

Les membres du jury :

[Handwritten signatures of jury members]

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de

[Handwritten signature]

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 27 juin 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

[Handwritten signature]
J. BOIDIN

